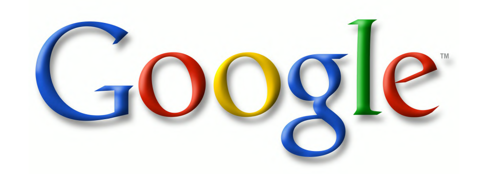
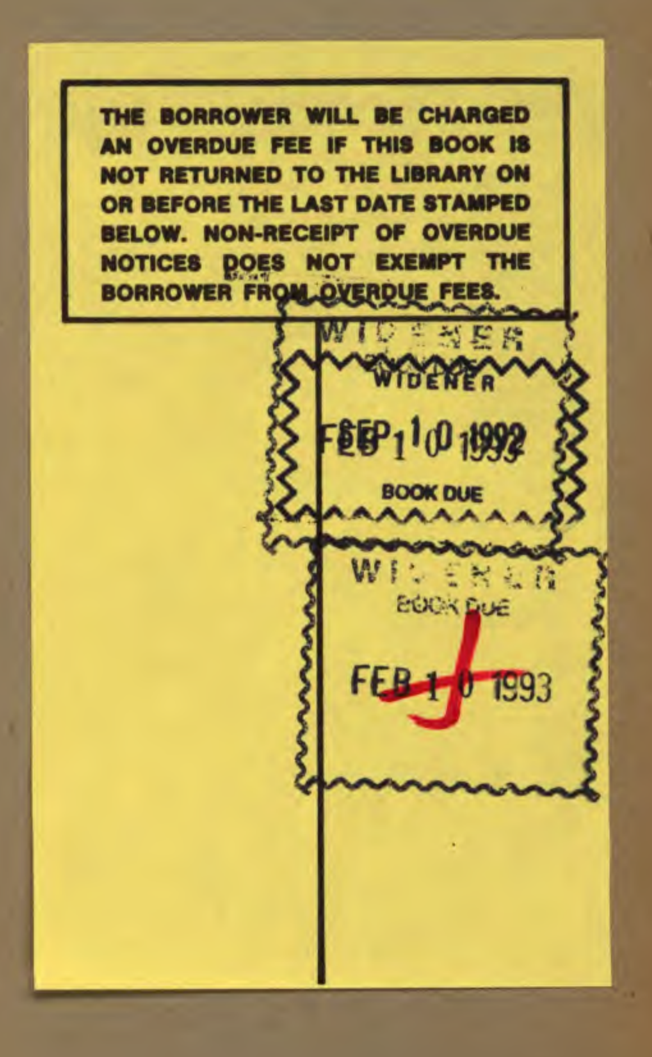
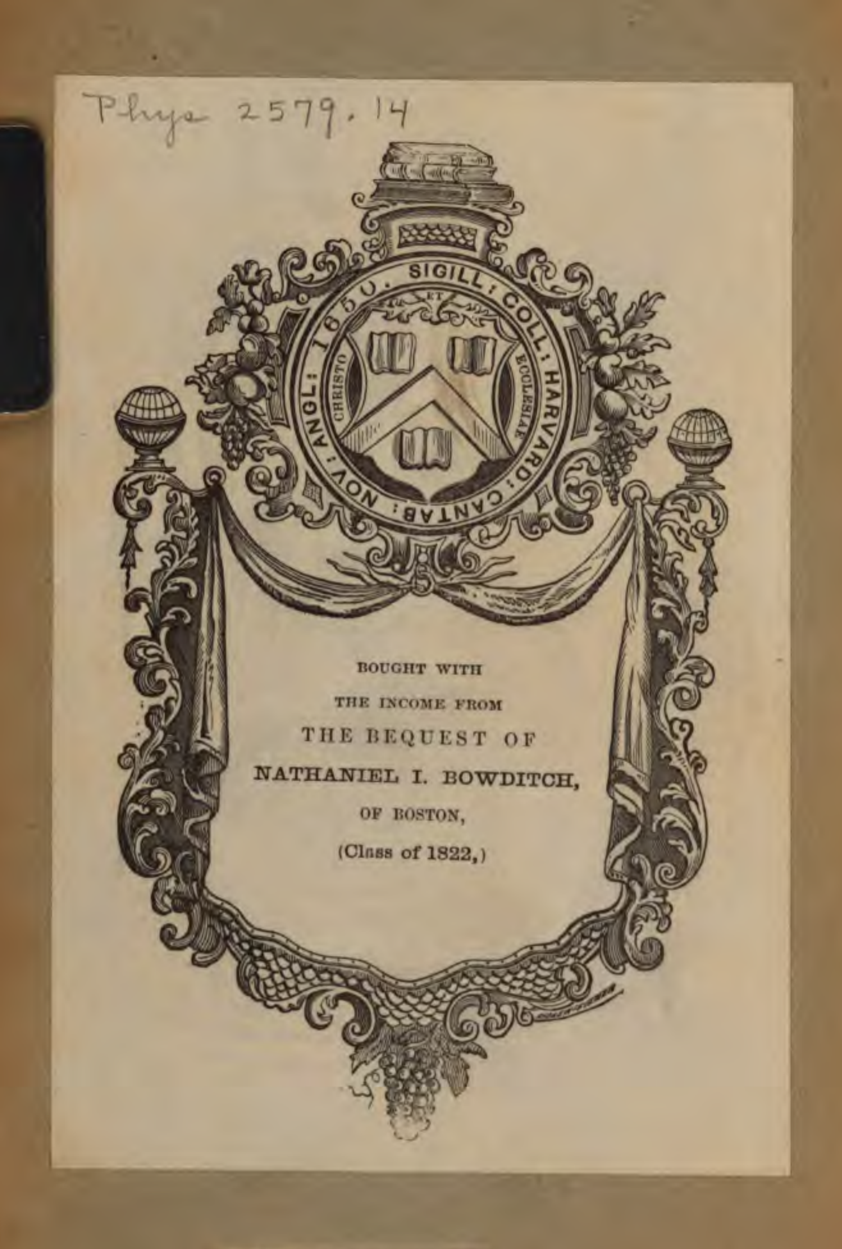
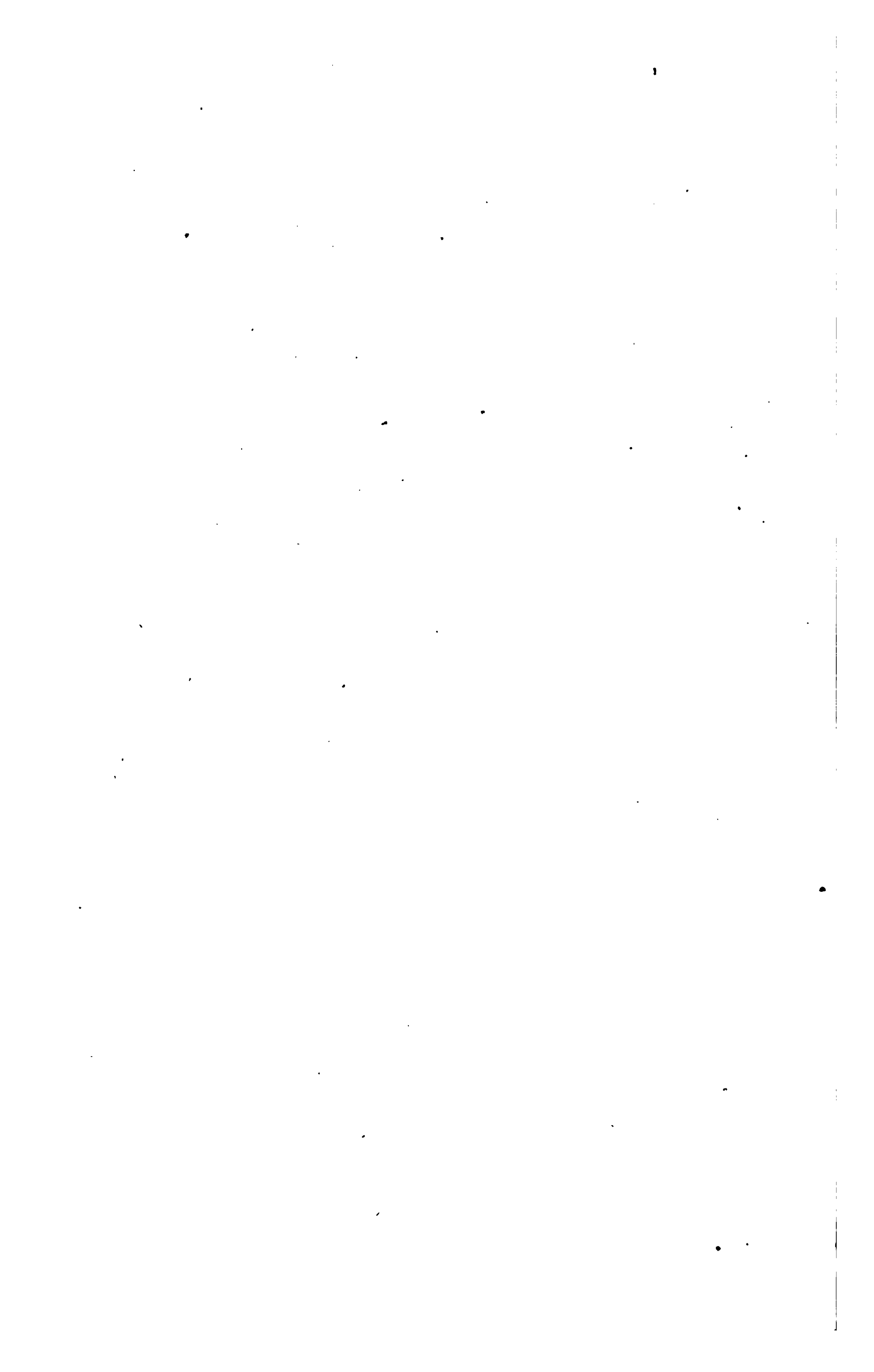



WIDENER
FEB 1 0 1993
BOOK DUE
WIDENER
BOOK DUE
FEB 1 0 1993




SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)



Anwendungen der Quantenhypothese

in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase

In elementarer Darstellung

von

Dr. Siegfried Valentiner

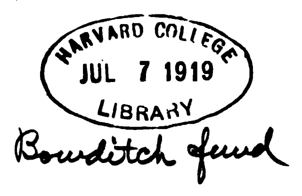
Professor der Physik an der Kgl. Bergakademie Clausthal

Mit 4 Abbildungen



DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

BRAUNSCHWEIG 1914


HARVARD COLLEGE
JUL 7 1919
LIBRARY
Bowditch fund

Vorwort.

In einem früheren Bändchen dieser Sammlung wurde über die Entstehung der Quantentheorie berichtet; im vorliegenden sollen einige wichtige Anwendungen derselben auf Gebiete, die dem der Entstehung fern liegen, besprochen werden. Es kann daher das vorliegende Bändchen gewissermaßen als eine Fortsetzung von jenem betrachtet werden, wenn es auch ein abgeschlossenes Ganzes bildet, zu dessen Verständnis nicht das Studium des ersten Bändchens nötig ist. Der Leserkreis, den sich das Bändchen wünscht, ist derselbe wie der, an den sich jenes wandte. Es soll in elementarer Weise die wißbegierigen, naturwissenschaftlich etwas vorgebildeten Laien darüber orientieren, zu welchen Vorstellungen über die Wärmebewegung in festen Körpern und Gasen man durch die Quantentheorie geführt worden ist und wo diese Vorstellungen lückenhaft sind. Möchte es gleichzeitig als Einführung dienen zum Studium der zum Teil überaus reizvollen und anregenden Originalliteratur, oder wenigstens zum Studium umfangreicherer, zusammenfassender Werke über die Quantentheorie und ihre Anwendungen, wie sie in letzter Zeit schon entstanden sind.

Von mathematischen Entwickelungen wurde, wie in jenem früheren Bändchen, im Hinblick auf das Ziel der Darstellung fast ganz abgesehen; nur von den Zeichen der Differential- und Integralrechnung mußte bei der Angabe der nur in diesen Zeichen darstellbaren Resultate ein geringfügiger Gebrauch gemacht werden, gewiß nicht ausgiebiger, als durch die begleitenden Worte dem naturwissenschaftlich interessierten Leser verständlich sein dürfte.

Clausthal, Juli 1914.

S. Valentiner.

Inhaltsverzeichnis.

„Das Wenige verschwindet leicht dem Blick,
Der vorwärts sieht, wieviel noch übrig bleibt."
(Goethe, Iphigenie I, 1.)

Einleitung.

Da wir uns in diesem Bändchen mit den Anwendungen der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase zu beschäftigen haben, wird es nötig sein, in diesem einleitenden Abschnitt kurz zu rekapitulieren, was man unter Energiequanten versteht. Zu dem Zweck wollen wir uns — das wird das einfachste sein — das Problem und die Behandlung des Problems ansehen, welches zur Vorstellung der Energiequanten geführt hat[1]).

Eines der schönsten, auch dem Laien meist bekannten und verständlichen physikalischen Experimente ist die zuerst von Newton angegebene Zerlegung des weißen Sonnenlichtes mittels eines Prismas in ein Spektrum. Lassen wir das Sonnenlicht durch einen engen Spalt in ein im übrigen verdunkeltes Zimmer eintreten und vereinigen wir die Strahlen durch eine Linse zu einem Abbild des Spaltes auf einem weißen Schirm, so erscheint uns dieses „einfarbig" weiß. Bringen wir zwischen Linse und Schirm an geeigneter Stelle ein Glasprisma, so sehen wir eine unzählbare Menge von Spaltbildern in den verschiedensten Farben nebeneinander, ein Spektrum (mit den Hauptfarben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett). Fangen wir das Spektrum auf einem Fluoreszenzschirm auf, so können wir dasselbe weit über das blaue Ende hinaus verfolgen, da jenseits des Blau Strahlen vorhanden sind, die nicht auf unser Auge wirken, wohl aber den Fluoreszenzschirm zum Leuchten bringen. Auch über das rote Ende hinaus reicht in Wahrheit das Spektrum; wir können diese Strahlen durch ihre Wärmewirkung mittels empfindlicher Thermometer nachweisen.

[1]) Ausführlich sind die Grundlagen der Quantentheorie in einem besonderen Bändchen dieser Sammlung behandelt.

Alle diese Strahlenarten, die ultraroten oder Wärmestrahlen, die optisch wahrnehmbaren und die ultravioletten oder chemisch wirksamen Strahlen, unterscheiden sich prinzipiell nicht voneinander; wir haben es bei ihnen allen mit der Ausbreitung einer Wellenbewegung elektromagnetischer Natur zu tun; nur die Wellenlänge und die Intensität (Amplitude) ist für die verschiedenen (elektromagnetischen) Strahlungen verschieden.

Verwenden wir an Stelle des Sonnenlichtes bei unserem Versuch das Licht, welches von einem glühenden Glühlampenfaden ausgesandt wird, so erhalten wir ein Spektrum, das dem der Sonne ähnlich ist. Der Unterschied der Spektren liegt nicht in der Farbenfolge, sondern in der Intensitätsverteilung. Im Sonnenspektrum erscheint uns der gelbe Teil heller als die anderen Teile; im Glühlampenspektrum, besonders, wenn der Faden nicht zu sehr hoher Temperatur erhitzt ist, überwiegt an Helligkeit der rote Teil die anderen Farben. Erhöhen wir die Glühfadentemperatur, so verschiebt sich das Maximum der Intensität an andere und andere Teile des Spektrums (und zwar nach dem violetten Ende zu). Wir sagen: die Energieverteilung über das Spektrum ist in den verschiedenen Fällen verschieden, sie hängt ab von der glühenden Substanz, ihrer Oberflächenbeschaffenheit und ihrer Temperatur.

Es ist das Hauptproblem der Theorie der Wärmestrahlung, die Energieverteilung im Spektrum festzustellen, welches irgend eine Substanz von bekannter Temperatur und bekannter Oberflächenbeschaffenheit aussendet, also mit anderen Worten, festzustellen, wieviel Wärmeenergie wird in jedem einzelnen engen Wellenlängenbereich von dem Körper in den Raum hinausgesandt.

Für einen wichtigen, wenn auch den einfachsten Fall ist das Problem von Planck theoretisch gelöst worden, wie die Übereinstimmung seiner Berechnungen mit den Beobachtungen beweist, nämlich für den Fall des „absolut schwarzen" Körpers. „Absolut schwarz" nennen wir einen Körper, der alle Strahlen, die auf ihn fallen, absorbieren kann, nichts hindurchzulassen oder zu reflektieren vermag, und der infolge seiner Temperatur (nicht infolge irgend welcher chemischer oder anderer Einflüsse) Strahlen aussendet.

Mit dieser Planckschen Lösung hat es aber seine eigene Bewandtnis. Sie ist nicht in dem Sinne eine Lösung, daß durch

sie ungeklärte Erscheinungen auf völlig Bekanntes zurückgeführt werden. Das hat sich als unmöglich erwiesen. Planck mußte vielmehr von einer Vorstellung ausgehen, die zunächst als unannehmbar erschien und die erst allmählich allgemeinere Aufnahme gefunden hat, als sich herausstellte, daß sie in der Tat mit den Erfahrungstatsachen in Einklang steht. Es ist das die Vorstellung, die man als Quantentheorie bezeichnet und deren wesentlichster Inhalt darin besteht, anzunehmen, daß bei periodischen Vorgängen (vielleicht auch bei den nicht periodischen) Energie nicht in beliebigen Mengen abgegeben werden kann, sondern nur in ganzen Vielfachen eines gewissen kleinen Energiequantums von ganz bestimmter Größe.

Den Weg, der zu dieser eigenartigen Forderung führt, müssen wir kurz skizzieren.

Es läßt sich zeigen — wir wollen auf den Beweis nicht eingehen —, daß in einem abgeschlossenen, materiefreien Raum mit Wänden, welche Wärmestrahlung nicht durchlassen und die alle ein und dieselbe absolute Temperatur T haben, die „schwarze" Strahlung herrscht. Das heißt, jedes Raumelement ist von elektromagnetischer Strahlung verschiedenster Wellenlänge erfüllt von solcher Beschaffenheit (Intensität), wie sie von einem absolut schwarzen Körper ausgeht. Die Gesamtenergie der Strahlung in der Volumeneinheit — man bezeichnet sie als die gesamte räumliche Strahlungsdichte oder Gesamtenergiedichte — sei u, sie ist, wie Boltzmann nachwies, proportional der vierten Potenz der Temperatur T und nach Planck ist ihr Wert

$$u = 1{,}0823 \cdot \frac{48\pi . h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4,$$

wenn c die Lichtgeschwindigkeit, h und k zwei Konstanten sind, die wir später näher kennen lernen werden. u setzt sich zusammen aus den Energiebeträgen u_λ, die den einzelnen Strahlengattungen der verschiedensten Wellenlänge λ zukommen, so daß wir sie als Summe aller dieser Beträge schreiben können, etwa in der Form:

$$u = \sum_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} u_\lambda$$

oder

$$u = \int_0^\infty u_\lambda \, d\lambda.$$

Wir wollen uns nun denken, wir hätten eine Anzahl von Körperchen in dem Raum, die durch die elektromagnetischen Schwingungen selbst in Schwingungen versetzt werden können, sogenannte Oszillatoren; jeder Oszillator mag bestehen „aus zwei mit gleichen Elektrizitätsmengen von entgegengesetztem Vorzeichen geladenen Polen, welche auf einer festen gerade gerichteten Linie, der Achse des Oszillators, gegeneinander beweglich sind“[1]). Darauf, daß wir hier ideale Gebilde betrachten, kommt es im folgenden gar nicht an. Wie Planck zeigte, gelten die im folgenden angedeuteten Überlegungen für jede beliebige Art von schwingungsfähigen Körpern. Wir greifen von den sehr zahlreichen Oszillatoren diejenigen heraus, welche infolge ihrer Beschaffenheit mit einer Schwingungszahl ν in der Sekunde schwingen. Sie werden nur mit den elektromagnetischen Wellen in Energieaustausch stehen, deren Wellenlänge λ bei einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Wellen (Lichtgeschwindigkeit) der Schwingungszahl $\nu = c/\lambda$ entspricht. Im Gleichgewichtszustand, in dem im Mittel gleich viel Energie von den Oszillatoren der Schwingungszahl ν von außen aufgenommen als nach außen abgegeben wird, mag diesen Oszillatoren — ihre Anzahl sei N — die Energie E_ν zukommen. Sie wird in irgend einer Weise auf die N Oszillatoren verteilt sein, und wir wollen z. B. annehmen, es mögen N_1 von diesen N Oszillatoren eine Energie besitzen, deren Wert zwischen 0 und ε_ν liegt, N_2 mögen eine Energie zwischen ε_ν und $2\,\varepsilon_\nu$ besitzen, N_r Oszillatoren eine Energie zwischen $(r-1)\,\varepsilon_\nu$ und $r\,\varepsilon_\nu$, wobei dieses letzte Intervall den größten vorkommenden Energiewert enthalten mag. Welche N_1 der N Oszillatoren eine Energie zwischen 0 und ε_ν besitzen, soll uns gleichgültig sein; entsprechendes soll von den $N_2, \ldots N_r$ Oszillaren gelten. Aber jede Verteilung der Energie auf die Oszillatoren, bei der gerade N_1 Oszillatoren Energiewerte zwischen 0 und ε_ν haben usw., wollen wir eine für die gegebene Raumverteilung mögliche Komplexion nennen. Je größer die Anzahl der möglichen Komplexionen ist, um so wahrscheinlicher wird es sein, daß diese Raumverteilung trotz Auswechselung der verschiedenen Oszillatoren untereinander auf die Dauer erhalten bleiben wird. Je größer also die Zahl der

[1]) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. Leipzig, Barth, 1913.

Komplexionen, um so größer die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Raumverteilung. Planck definiert als Maß der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des Zustandes unseres Oszillatorensystems die Anzahl der Komplexionen, die der Raumverteilung dieses Zustandes entsprechen. Es läßt sich zeigen, daß dann die Wahrscheinlichkeit für die eben angenommene Raumverteilung den Wert hat:

$$W = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_r!} \quad (N! = 1, 2, 3, \ldots N) \quad \cdots \quad (1)$$

Planck definiert nun weiter als Entropie des Systems die Größe:

$$S = k \log W \quad \cdots \quad (2)$$

(k eine ganz bestimmte universelle Konstante, dieselbe, die auf S. 3 vorkam, an deren Stelle wir nach Planck auch schreiben können: R/N_0, wenn R die bekannte Gaskonstante und N_0 die Molekülzahl im Grammolekül unter normalen Bedingungen ist) und kann zeigen, daß diese Größe, abgesehen von einer additiven Konstante, genau zusammenfällt mit der aus der Thermodynamik bekannten Entropie. Sie ist mit der Temperatur und der Gesamtenergie des Systems durch die Gleichung verknüpft:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_v} \quad \cdots \quad (3)$$

wenn dS die Änderung der Entropie bedeutet bei Änderung dE_v der Energie des Systems. Es ist kein Zweifel, daß unserem Oszillatorensystem eine bestimmte Entropie und infolge von (3) eine bestimmte Temperatur zukommen muß; denn eine Entropie hat jedes System, zu dessen Bestimmung unter anderem wenigstens von einer Größe Gebrauch gemacht wird, die sich in unkontrollierbarer, also nicht völlig eindeutiger und exakt angebbarer Weise auf eine große Zahl gleichartiger Systemstücke verteilt (wie die Energie auf die Oszillatoren). Der stationäre Zustand des Systems ist dadurch charakterisiert, daß für ihn die Entropie des Systems einen maximalen Wert annimmt. Die Wahrscheinlichkeit des stationären Zustandes ist also nach Gleichung (2) größer als die Wahrscheinlichkeit irgend eines anderen Zustandes. Aus dieser Bedingung gelang es nun, einen Schluß auf die Art der Verteilung der Energie im stationären Zustand über die Oszillatoren zu ziehen und Planck fand, daß die Anzahl N_i der Oszillatoren,

denen eine Energie zwischen $(i-1)\,\varepsilon_\nu$ und $i\,\varepsilon_\nu$, im Mittel die Energie $(i-{}^1/_2)\,\varepsilon_\nu$ zukommt, gleich ist:

$$N_i = \alpha\gamma^i \text{ mit } \alpha = \frac{2\,N\varepsilon_\nu}{2\,E_\nu - N\varepsilon_\nu}$$

$$\gamma = \frac{2\,E_\nu - N\varepsilon_\nu}{2\,E_\nu + N\varepsilon_\nu}.$$

Die Beziehungen 1, 2, 3 führten dann weiter zu dem Wert der Gesamtenergie unserer N Oszillatoren mit der Schwingungszahl ν, nämlich zu:

$$E_\nu = N.\varepsilon_\nu\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\nu}{kT}} - 1}\right) \quad \cdots\cdots \quad (4)$$

Was die Größe ε_ν anlangt, so läßt sich zeigen, daß ε_ν von der Größe ν abhängen muß, wenn die Theorie mit der Erfahrung in Einklang stehen soll. Ein Gesetz, welches als Wiensches Verschiebungsgesetz bekannt ist und auf den denkbar sichersten Grundlagen ruht (nämlich dem ersten und zweiten Hauptsatz der Wärmelehre und der elektromagnetischen Auffassung des Lichtdruckes), lehrt, daß die Energie E_ν der Strahlung des schwarzen Körpers eine Funktion des Argumentes ν/T sein muß. Diese Forderung ist nur erfüllt, wenn ε_ν proportional ν und der Proportionalitätsfaktor h ebenso wie die Größe k eine universelle Konstante ist, d. h. unabhängig von der speziellen Art und Natur des Oszillators.

Im Hinblick auf die Betrachtungen in den folgenden Kapiteln muß hier sofort auf eine Eigentümlichkeit der Formel (4) hingewiesen werden, die in dem zitierten Bändchen näher behandelt worden ist. Für die Temperatur $T = 0$ besitzen die Oszillatoren noch eine endliche Energie, die man als Nullpunktsenergie bezeichnet und die im Mittel $\frac{\varepsilon_\nu}{2} = \frac{h\nu}{2}$ beträgt. Das Auftreten dieser Energie muß verwunderlich erscheinen und wird im ersten Augenblick befremden. Planck sagt aber mit Recht: „Es scheinen doch gewisse Tatsachen, wie die Unabhängigkeit der mitunter recht bedeutenden Geschwindigkeit sekundärer, durch Röntgenstrahlen erzeugter Kathodenstrahlen oder auch lichtelektrisch ausgelöster Elektronen, von der Temperatur des Metalles und von der Intensität der erregenden Strahlung, ferner auch die

Unabhängigkeit der radioaktiven Energien von der Temperatur darauf hinzudeuten, daß im Inneren der Atome gewisse von der Temperatur unabhängige, mit beträchtlicher Energie ausgestattete Schwingungen stattfinden können, die nur einer passenden, wenn auch kleinen Anregung bedürfen, um sich nach außen bemerklich zu machen" (l. c., S. 140).

Durch gewisse Annahmen über die Art der Emission und Absorption von Strahlung durch die Oszillatoren konnte Planck weiter aus Gleichung (4) für die Abhängigkeit der Energiedichte der schwarzen Strahlung im Raume von der Schwingungszahl ν und der Temperatur T die Formel ableiten:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \quad \text{. . . . .} \quad (5)$$

in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn den Konstanten h und k die Werte gegeben werden:

$$h = 6.415 \,.\, 10^{-27}\,\text{erg.sec},$$

$$k = 1.34 \,.\, 10^{-16}\,\frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2\,\text{grad}}.$$

Das Bedeutsame an der Formel (5) ist, daß die Größe h in Wirklichkeit einen bestimmten endlichen Wert haben muß. Nehmen wir nämlich h kleiner und kleiner an, so geht die Formel allmählich über in:

$$u_{\nu\,(h=0)} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\cdot kT \quad \text{. . . . .} \quad (6)$$

Nun zeigt das Experiment, daß diese Formel nicht richtig sein kann (in besonderen Fällen, nämlich bei hohen Temperaturen T und kleinen Schwingungszahlen ν gilt sie allerdings angenähert). Daraus folgt, daß in keinem Fall h unendlich klein sein darf. Um die Bedeutung des endlichen Wertes von h zu erkennen, wollen wir unsere Betrachtungen noch einmal überblicken. Einem endlichen Wert von h entspricht ein endlicher Wert von $\varepsilon = h\nu$, d. h. ein ganz bestimmter endlicher Wert des Elementarenergiequantums, das der Verteilung der Energie auf die Oszillatoren zugrunde gelegt wurde. Dadurch ist aber weiter auch nach Gleichung (1) die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eindeutig bestimmt und nach Gleichung (2) hat dann die Entropie ebenfalls einen ganz bestimmten Wert. Da also die Beobachtungen der schwarzen Strahlung das Plancksche Energieverteilungs-

gesetz bestätigen, und ein bestimmtes Energieelement $\varepsilon_\nu = h\nu$ zu berechnen erlauben, müssen wir die Eindeutigkeit des Entropiewertes eines solchen Systems als erwiesen ansehen. Umgekehrt folgt aus der Annahme, daß die Entropie einen ganz bestimmt angebbaren Wert (ohne willkürliche Konstante) besitzt, das Plancksche Strahlungsgesetz und die Hypothese, daß gewisse Energieelemente (aus denen die Gesamtenergie aufgebaut ist) eine besondere Rolle in den Naturvorgängen spielen müssen.

Planck schreibt daher in seinem Lehrbuch: Daß wir der Entropie S eine ganz bestimmte absolute Größe zuschreiben, „das ist ein Schritt von prinzipieller Tragweite, deren Berechtigung sich nur durch Prüfung seiner Konsequenzen erweisen läßt. Er führt mit Notwendigkeit zur »Quantenhypothese« und dadurch einerseits für die strahlende Wärme zu einem bestimmten Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung, andererseits für die Körperwärme zum Nernstschen Wärmetheorem.“

Welche tiefere Bedeutung diesen Energieelementen bei periodischen Vorgängen zukommt, können wir einstweilen noch nicht erkennen. Es hat den Anschein, daß dem Auftreten dieser Energieatome eine bestimmte Eigenschaft der Materie zugrunde liegt. So könnte man sich vorstellen, daß von einem Atom oder Molekül nur ganze Energiequanten abgegeben werden können; sie können z. B. derart organisiert sein, daß sie nur in den Momenten eine Energieemission beginnen, wenn sie gerade ein ganzes Vielfaches eines Quantums in sich aufgenommen haben, und daß sie nach einmal begonnener Energieemission ihre ganze aufgespeicherte Energie abgeben müssen. Planck hat gezeigt, daß bei dieser Annahme, ohne Verletzung irgend welcher bisher als richtig erkannter Gesetze der Thermodynamik und der Maxwellschen Elektrodynamik, jenes Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung sich ergibt.

Ein sehr wichtiges Resultat hat sich nun sozusagen nebenbei in dieser Theorie der Wärmestrahlung von Planck ergeben, nämlich der Nachweis, daß ein berühmter Satz der statistischen Mechanik falsch sein muß.

In einem Raum befinde sich ein einatomiges Gas von N Molekülen. Die momentane Lage der N Moleküle können wir uns gegeben denken durch je drei Koordinaten x_i, y_i, z_i der Molekülschwerpunkte, indem wir uns auf ein dreiachsiges rechtwinkliges

Koordinatensystem beziehen. Die Bewegungen der N Moleküle würden uns bekannt sein, wenn wir die Koordinaten x_i, y_i, z_i als Funktionen der Zeit t angeben könnten. Das System der N Moleküle ist somit, da jede Koordinate von der anderen unabhängig ist, in seiner Lage bzw. seiner Bewegung durch $3N$ Bestimmungsstücke definiert, es besitzt, wie man auch sagt, $3N$ Bewegungsmöglichkeiten, $3N$ Freiheitsgrade. Infolge der Zusammenstöße der Moleküle wird die kinetische Energie des einzelnen sich oft erheblich ändern. Jener Satz der statistischen Mechanik sagt nun aus, daß im stationären Gleichgewichtszustand der Mittelwert, den die kinetische Energie irgend eines einzelnen Moleküls während einer längeren Zeit aufweist, genau der gleiche ist wie der eines jeden anderen Moleküls, und daß sogar der Teilbetrag dieser Energie, der dem einen der drei Freiheitsgrade zufällt, genau ein Drittel der ganzen Energie des Moleküls ist. Ja, es war bisher der noch viel allgemeinere Satz als richtig anerkannt worden, daß im stationären (statistischen) Gleichgewicht eines beliebigen Systems jedem Freiheitsgrad der gleiche zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie zukommt. Hat das System die Temperatur T — sie wird bei einem Gas durch die kinetische Energie des Gases bestimmt —, so ist dieser Mittelwert an kinetischer Energie pro Freiheitsgrad $^1/_2 kT$, wo k die schon in Gleichung (2) vorkommende Konstante bedeutet.

Dieser Satz hatte in der kinetischen Theorie der Gase und ebenso der festen Körper eine große Bedeutung erlangt. Er erlaubte, sofort die spezifische Wärme eines Gases und, wie wir gleich sehen werden, des festen Körpers zu berechnen. Die spezifische Wärme ist die Wärmemenge, die man einer Substanz zuführen muß, um sie um einen Grad zu erwärmen. Offenbar ist nun die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung um 1^0 pro Freiheitsgrad nötig ist, nach dem genannten Satz der statistischen Mechanik $k/2$. Einem Gas mit N Molekülen und $3N$ Freiheitsgraden pro 1 g muß also die spezifische Wärme $^3/_2 kN$ zukommen, wofür auch, da $N.m = N_0$ ist, gesetzt werden kann (s. o.): $^3/_2 R/m$, wenn m das Molekulargewicht bedeutet. Bei einem zweiatomigen Gas besitzt nach den bisherigen Anschauungen der Gastheorie jedes Molekül fünf Freiheitsgrade (infolge der möglichen Rotationsbewegungen, s. weiter unten) und die spezifische Wärme aller zweiatomigen Gase würde sich zu $^5/_2 R/m$ ergeben müssen.

Die spezifische Wärme des festen Körpers erhalten wir aus folgender Überlegung. Die Gesamtenergie des festen Körpers setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Moleküle des festen Körpers und der gleich großen potentiellen Energie. Denn wir müssen uns vorstellen, daß die Moleküle um ihre Ruhelagen schwingen und durch Kräfte in diese zurückgezogen werden, so daß wir es beim festen Körper mit Energie der Bewegung und Energie der Lage zu tun haben. Auch die spezifische Wärme muß sich also aus zwei Teilen zusammensetzen, aus dem, der zur Erhöhung der kinetischen, und dem, der zur Erhöhung der potentiellen Energie notwendig ist. Enthält also 1 g des festen Körpers N Moleküle, so sind $3\,N$ Freiheitsgrade vorhanden und als gesamte spezifische Wärme wird $6\,Nk/2$ anzusetzen sein. Die spezifische Wärme des Grammoleküls eines einatomigen festen Körpers wird somit betragen $^6/_2\,kN.m = 3\,kN_0 = 3\,R = 5{,}955$ cal, wenn N_0 Moleküle vom Molekülgewicht m im Grammolekül vorhanden sind. Hat man es mit mehratomigen Stoffen zu tun, so wird ein Teil der spezifischen Wärme dazu verbraucht, auch die kinetische und potentielle Energie der Atome im Molekül zu erhöhen, und für diese Körper wird, wenn für jedes weitere Atom im Molekül drei Bestimmungsstücke zur Angabe der kinetischen Energie nötig sind, die auf das Atomgewicht bezogene spezifische Wärme (die Atomwärme) den gleichen Wert (5,955) annehmen. Diese Gesetzmäßigkeit über die spezifische Wärme ist als Dulong-Petitsche Regel bekannt und vielfach angenähert bestätigt worden.

Wie die Ableitung zeigt, baut sich diese ganze Theorie der spezifischen Wärmen auf dem Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung auf, und wird hinfällig, wenn dieser Satz als ungültig nachgewiesen ist. Und eben das ist das Nebenresultat der Quantentheorie. In der Wärmestrahlung nämlich führt die konsequente Anwendung dieses Satzes nicht zu jenem Energieverteilungsgesetz (5) von Planck, sondern dem Grenzgesetz (6), welches von der Erfahrung nicht bestätigt wird.

Die Quantentheorie, die zu einem brauchbaren Strahlungsgesetz geführt hat, steht somit nicht nur in scharfem Gegensatz zu der bisherigen, allerdings von der Erfahrung nicht bestätigten Strahlungstheorie, sondern auch zu der bisherigen kinetischen Theorie der Materie. Nun ist freilich nicht zu leugnen, daß diese einfache Theorie der spezifischen Wärmen ebenfalls nicht exakt

von den Tatsachen Rechenschaft geben kann, z. B. ist nicht einzusehen, wie mit der Theorie die sicher nachgewiesene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen erklärt werden kann. Da man indessen an dem Satz der statistischen Mechanik zu zweifeln zunächst keinen stichhaltigen Grund hatte, suchte man sich durch Hilfshypothesen über die Abweichungen hinweg zu helfen. Man war, wenn auch diese Hilfshypothesen nicht recht befriedigten, überzeugt, wenigstens eine Art Grundriß einer richtigen Theorie zu besitzen, und gab sich gern der Hoffnung hin, daß spätere Forschungsarbeit in der Richtung weiterführen werde.

Nun ist man der Grundlagen jener Theorie beraubt und man ist gezwungen, ganz von vorn anfangend, eine neue kinetische Theorie der Materie aufzubauen. Es liegt der Versuch nahe, gerade diejenigen Resultate auch hier sich zunutze zu machen, die auf dem Gebiet der Wärmestrahlung aufgefunden wurden, also die Quantentheorie selbst: die Annahme quantenhafter Energieaufnahme oder -abgabe. 1907 wurde der erste derartige Versuch von Einstein gemacht und ihm sind weitere gefolgt.

Das Bändchen soll den Versuchen, die Quantentheorie auf Betrachtungen in anderen Gebieten zu übertragen, die der Wärmestrahlung und der Elektronenemission fernliegen, gewidmet sein. Man wird sehr leicht erkennen, worauf alle diese Versuche im Grunde hinauslaufen. Es ist das folgende. Man ist bemüht, die vorhandenen Probleme, z. B. das der Energieverteilung auf die einzelnen Moleküle eines Gases, mit dem das Problem der spezifischen Wärme zusammenhängt, so zu drehen und zu fassen, daß es in Analogie zu dem Problem in der Wärmestrahlung gesetzt werden kann. Könnte man z. B. die Molekülbewegungen als periodische Bewegungen auffassen, könnte man also diesen Bewegungen eine bestimmte Schwingungszahl ν (Frequenz) zuschreiben, so ließe sich die Verteilung der Energie über die gleichartigen schwingenden Gebilde vermutlich auch durch Formel (5) darstellen, durch die ja die Abhängigkeit der Energie von der Temperatur, also auch deren Änderung mit der Temperatur oder die spezifische Wärme der Gebilde bekannt wäre. Freilich nur in seltenen Fällen kann eine solche Analogie einigermaßen eindeutig angegeben werden, und so haben sich in den wenigen Jahren seit Schaffung der Quantentheorie schon verschiedene Theorien der spezifischen Wärmen herausgebildet. Man wird sich

nicht ganz des wenig befriedigenden Eindruckes erwehren können, daß zuweilen mit gewisser Willkür bei der Problemstellung und der Problembeantwortung und den Analogieschlüssen verfahren worden ist; andererseits wird man aber nicht leugnen können, daß die Anwendung der Quantentheorie in den weiter unten behandelten Gebieten häufig zu geradezu überraschenden Erfolgen geführt hat.

Durch diese großen Erfolge ist der Quantentheorie eine gewaltige Stütze geschaffen worden. Mit größter Spannung wird man der weiteren Entwickelung entgegensehen, von der man eine Aufklärung der tieferen Bedeutung der Energieelemente erwarten darf.

Erstes Kapitel.

Die Atomwärme fester Körper.

In dem einleitenden Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß die bisherige Theorie der spezifischen Wärmen, der zufolge die Atomwärme aller Stoffe etwa 6 cal betragen soll, sich durch das Experiment nicht bestätigen ließ und daß es nahe lag, den Grund der Abweichung in der Art zu suchen, wie man in der Theorie die statistische Mechanik verwendete. Im folgenden soll gezeigt werden, welche Vorstellungen ungefähr an Stelle jener Theorie treten müssen. Einer ihrer hervorstechendsten Züge ist, wie wir sehen werden, der, daß sie viel mehr als die frühere Theorie auf diejenigen Eigentümlichkeiten des festen Körpers Rücksicht nehmen, die mit den elastischen Eigenschaften zusammenhängen.

Formulierung des Problems. Wir wollen zunächst versuchen, uns ein Bild von den Wärmevorgängen in einem festen regulär kristallisierten, dazu einatomigen Körper zu machen. Wir stellen uns vor, die N_0 Atome eines Grammoleküls seien in den Ecken kleiner, den Körper zusammensetzender, gleich großer Würfelchen von der Kantenlänge a angeordnet, also als Gitterpunkte des Raumgitters des regulären Kristalls. Infolge seines Wärmeinhaltes sind die Atome in lebhafter Bewegung: sie werden sich aber nicht unabhängig voneinander bewegen; infolge der Atomkräfte werden sie um Gleichgewichtslagen (Ruhelagen) herumschwingen und die schwingende Bewegung des einen Atoms wird

sich auf die Nachbaratome übertragen. Es werden sich also Schwingungen durch den ganzen Körper hindurch fortpflanzen. Diese Schwingungsbewegung ist „ungeordnet" insofern, als Wellenzüge der verschiedensten Frequenzen und Richtungen mit allen möglichen Amplituden vorhanden sein werden, die im einzelnen als unkontrollierbar (siehe Einleitung) angesehen werden müssen. Dieser Schwingungsbewegung, die nicht im einzelnen eindeutig, exakt gegeben ist, kommt also eine bestimmte Entropie und eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zu, ebenso wie den N Oszillatoren in der Einleitung, auf die eine bestimmte Energie nach einem im großen ganzen (makroskopisch) bekannten Verteilungsgesetz verteilt werden sollte.

Es mag

$$N(\nu, \vartheta, \gamma)\, d\nu\, d\omega$$

die Anzahl der Wellenzüge sein, deren Schwingungszahlen pro Sekunde zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, und deren Richtungen in einen Kegel von der sehr kleinen Öffnung $d\omega$ hineinfallen mit einer Kegelachse, die gegen feste Achsen die Winkel ϑ und γ bilde. Jedem Wellenzug kommt eine bestimmte Schwingungsenergie bei der Temperatur T zu; die Gesamtenergie bei der Temperatur T erhalten wir, wenn wir jeden Wellenzug mit dieser Schwingungsenergie multiplizieren und die entstandenen Produkte über alle Schwingungszahlen und alle Richtungen summieren. Die Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur, bezogen auf einen Grad, ist nun gerade die spezifische Wärme des Körpers, die wir kennen lernen wollen bzw. die Atomwärme (Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht oder die auf das Atomgewicht bezogene spezifische Wärme).

Um die Quantentheorie einzuführen, nehmen wir an, die Abhängigkeit der Energie von der Schwingungszahl und der Temperatur sei durch die Plancksche Spektralgleichung ohne die Nullpunktsenergie gegeben [1]), also durch:

$$U_{\nu, T} = h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (7)$$

[1]) Daß wir die Nullpunktsenergie hier unterdrücken, ist inkonsequent. Es scheint indessen die Erfahrung dieses Vorgehen zu rechtfertigen. Man könnte sich eventuell auch vorstellen, daß die Nullpunktsenergie nur für die Strahlungsprobleme eine Rolle spielt. Der Schluß, daß für den Wert der Atomwärme die Nullpunktsenergie nicht in Betracht komme, da die Tempe-

Wir finden somit für die Gesamtenergie:

$$U = \iint\limits_{\nu\,\omega} h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} N(\nu, \vartheta, \gamma)\, d\nu\, d\omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die Integrale sind über alle ν und die ganze Einheitskugel auszudehnen. Es kommt also das Problem der spezifischen Wärmen darauf hinaus, die Funktion $N d\nu\, d\omega$ zu bestimmen.

Die Lösung des so gestellten Problems bietet, wenn nicht vereinfachende Annahmen gemacht werden, wie es Debye[1]) getan hat, große Schwierigkeiten. Aber in einer etwas veränderten Fassung zeigt es sich der allgemeineren Behandlung leichter zugänglich. Auf sie kommt man, wie Born und v. Kármán[2]) gezeigt haben, wenn man an Stelle der Schwingungszahl der Wellenzüge die Wellenlänge der Betrachtung zugrunde legt. Während der erste Weg sich unmittelbar an das Wärmestrahlungsproblem anschließt, besitzt der zweite größere Anschaulichkeit, da er näher auf die Raumgittervorstellung eingeht.

Theorie von M. Born und Th. v. Kármán. Die Wellenlänge λ und die Schwingungszahl ν des Wellenzuges sind durch die Beziehung $\nu . \lambda = c$ miteinander verknüpft, wenn c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet. c, also auch λ hängt im Kristall von der Richtung, in der der Wellenzug verläuft, und im allgemeinen von der Schwingungszahl ν ab. Sie wird durch die elastischen Konstanten des Körpers bestimmt. Die Gleichung, die die Abhängigkeit von der Richtung und von ν angibt, nennt man die Dispersionsgleichung.

Die Wellenlänge in irgend einer Richtung im Kristall können wir nun zurückführen auf die drei zu derselben Schwingungszahl ν gehörenden Wellenlängen in den drei zu den Raumgitterachsen parallelen Richtungen, die wir mit λ_x, λ_y, λ_z bezeichnen wollen. Es sind die Projektionen der Wellenlängen auf diese Richtungen. Ihnen entsprechen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten c_x, c_y, c_z.

---

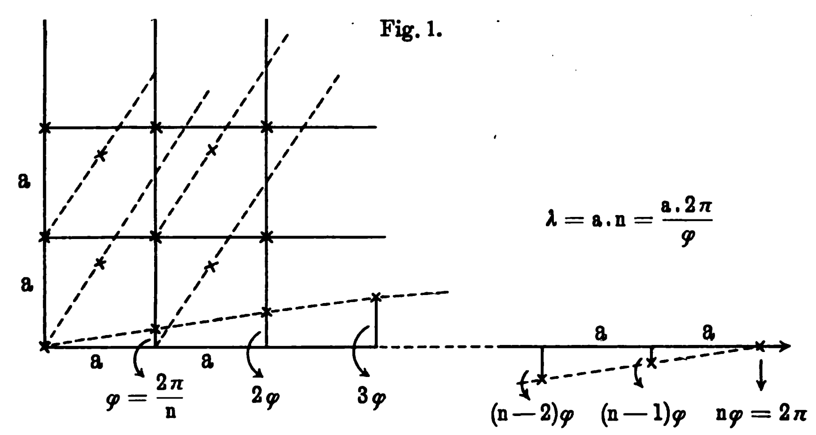
ratur nicht darin vorkomme, ist falsch; denn die Schwingungszahl ν der Atome des festen Körpers hängt wesentlich von der Temperatur ab. Daß man sie nicht berücksichtigt hat, ist auf den rein äußerlichen Grund zurückzuführen, daß die Nullpunktsenergie in einer früheren Planckschen Theorie, die schon zum Ausgangspunkt der Theorie der Atomwärme wurde, noch nicht vorkam.

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

[2]) M. Born und Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297 (1912).

Die Größe der λ_x, λ_y, λ_z ist bestimmt durch die Phasendifferenzen, die bei der Schwingungszahl ν infolge der elastischen Eigenschaften des Körpers zwei benachbarte Atome zeigen. Ist nämlich die zu λ_x gehörende Phasendifferenz der in der x-Richtung benachbart

Fig. 1.



Beziehung zwischen Wellenlänge und Phasendifferenz benachbarter Gitterpunkte.

liegenden Atome φ (vgl. die Fig. 1), so muß, da a der Abstand der Punkte sein sollte, zwischen φ und λ_x die Beziehung gelten: $\frac{\varphi}{2\pi} = \frac{a}{\lambda_x}$; in der Tat wird, wenn $\lambda = a$ ist, $\varphi = 2\pi$ sein müssen. Eine entsprechende Beziehung gilt für die Phasendifferenz in den beiden anderen Richtungen, es ist:

$$\psi = \frac{2\pi a}{\lambda_y}, \quad \chi = \frac{2\pi a}{\lambda_z}.$$

Die Phasendifferenzen können nur variieren zwischen den Werten 0 und 2π, und wir werden der Reihe nach alle möglichen Wellenzüge im Kristall erhalten, wenn wir die φ, ψ, χ alle Werte zwischen 0 und 2π durchlaufen lassen. Die Gesamtenergie U des Systems wird sich also auch ergeben, wenn wir für alle Werte von φ, ψ, χ zwischen 0 und 2π die Wellenzüge, die in das Elementargebiet φ bis $\varphi + d\varphi$, ψ bis $\psi + d\psi$, χ bis $\chi + d\chi$ fallen, mit der ihnen zukommenden Energie multiplizieren und alle Produkte summieren, d. h. wenn wir bilden:

$$U = \iiint U_{\nu,T}(\varphi, \psi, \chi)\, N(\varphi, \psi, \chi)\, d\varphi\, d\psi\, d\chi \quad . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Unsere Aufgabe läuft also nun darauf hinaus, $N d\varphi d\psi d\chi$, d. h. die Anzahl der in das Gebiet $d\varphi d\psi d\chi$ fallenden Wellenzüge, in ihrer Abhängigkeit von φ, ψ, χ zu berechnen und die Energie, die bisher nur als Funktion der Schwingungszahl und der Temperatur uns bekannt war, in eine Funktion dieser Phasenwerte φ, ψ, χ und der Temperatur überzuführen. Für den letzten Teil der Aufgabe wird also gefordert, die Schwingungszahl ν als Funktion von φ, ψ, χ — also der Wellenlänge und der Richtung — zu bestimmen, mit anderen Worten, die Gleichung der Dispersion aufzusuchen.

Was zunächst die erste Forderung betrifft, die Anzahl der in das Gebiet $d\varphi d\psi d\chi$ fallenden Wellenzüge anzugeben oder, wie man auch sagt, die Eigenschwingungen über das elastische oder akustische Spektrum zu verteilen, so konnten Born und v. Kármán[1]) den interessanten Satz beweisen: In gleich große Bezirke $d\varphi d\psi d\chi$ fallen gleich viel Eigenschwingungen. Wir können diesen wichtigen Satz, wie sich leicht zeigen läßt[1]), in unserem Fall des kubischen Raumgitters auch so aussprechen — vielleicht anschaulicher —: Die Anzahl der Eigenschwingungen, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ und deren Wellennormale im Winkelelement $d\omega$ liegt, ist

$$N_0 a^3 \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega$$

(N_0 die Anzahl der Gitterpunkte oder Atome).

Könnten wir — was Debye getan hat — von der Dispersion absehen, also für c einen von der Schwingungszahl ν unabhängigen Wert annehmen, so führt der Satz auf das von Debye für isotrope Körper gewonnene Resultat, demzufolge die Anzahl der Eigenfrequenzen im Intervall ν bis $\nu + d\nu$ proportional $\nu^2 d\nu$ ist[2]).

---

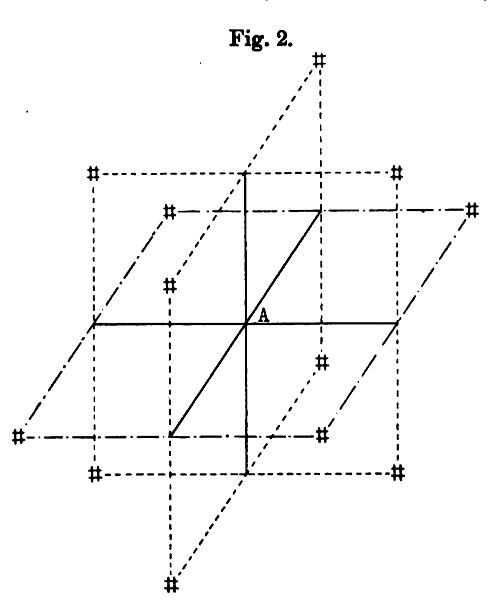
[1]) M. Born und Th. v. Kármán, Phys. ZS. 13, 297 (1912); 14, 15 und 65 (1913).

[2]) Debye behandelt nach diesem Ergebnis die Gleichung (8) weiter, in der er das Integral über $d\nu$ von $\nu = 0$ bis $\nu = \nu_m$, einem maximalen Wert von ν, erstreckte. Das Maximum bestimmte er so, daß die Summe aller ν gerade gleich $3 N_0$ wurde, wenn N_0 die Anzahl der im betrachteten Körper befindlichen Moleküle pro Mol ist. Dieses Vorgehen war, wie er selbst zugibt, äußerst gewagt. Irgend eine Annahme über die obere Grenze mußte er aber machen und da paßte diese noch am besten in seine Betrachtungen.

Den Satz in der ersten Form konnte übrigens neuerdings Goldhammer[1]) als allgemein gültig für beliebige Kristalle nachweisen.

Um die Abhängigkeit des ν von Wellenlänge und Richtung zu finden, mußten Born und v. Kármán näher eingehen auf die zwischen den Gitterpunkten (Atomen) wirksamen Kräfte. Sie nahmen an, daß zwischen je zwei Gitterpunkten den elastischen ähnliche (quasielastische) Kräfte wirksam seien, welche Null sind, wenn sich die Atome in Abständen befinden, die der Entfernung der Gitterpunkte in der Ruhelage gleich kommen; bei Vergrößerung der Entfernung wirken die Kräfte anziehend, bei Verkleinerung abstoßend. Zur Vereinfachung der Rechnung und zum Teil auch, um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den in der Rechnung auftretenden Konstanten und den Elastizitätskoeffizienten des Kristalls gewinnen zu können, berücksichtigten Born und v. Kármán [nach ihnen auch bei weiteren Untersuchungen Thirring[2])] nur die Kraftwirkungen der 18 nächsten Nachbarn eines Atoms, vernachlässigten aber auch dabei noch die Kräfte, die bei der Verschiebung zweier in der Diagonale eines Gitterquadrates liegender Atome senkrecht zur Diagonale auftreten. (Vgl. die Fig. 2; auf den Mittelpunkt A wirken die 6 nicht besonders gekennzeichneten Nachbareckpunkte, genau dem angenommenen Kraftgesetz entsprechend proportional der Änderung des Normalabstandes, bei den 12 mit # bezeichneten

Fig. 2.



Raumgitter des regulären Kristalls.

[1]) D. A. Goldhammer, Phys. ZS. **14**, 1185 (1913).

[2]) H. Thirring, Ebendaselbst, S. 867; **15**, 127 u. 180 (1914).

Eckpunkten wurde das Kraftgesetz mit der angeführten Vernachlässigung angewandt.) Unter diesen Annahmen konnten sie für die Bewegungen der Atome ein System von Gleichungen aufstellen, das auflösbar war und in das die Größen ν, φ, ψ, χ als Parameter eintraten. Das System der Lösungen bestand indessen nicht aus völlig unabhängigen Gleichungen; vielmehr mußte, um ihr gleichzeitiges Bestehen möglich zu machen, eine Beziehung zwischen den vier Parametern erfüllt sein, die vom dritten Grad in ν^2 und so beschaffen war, daß sich zu jedem reellen Werteaggregat von φ, ψ, χ stets drei positive Lösungen für ν ergaben. Die Koeffizienten dieser Beziehung ließen sich durch die Elastizitätskoeffizienten ausdrücken.

Diese Beziehung zwischen ν, φ, ψ, χ ist nichts anderes als unsere gesuchte Gleichung der Dispersion. Sie versetzt uns in die Lage, die Größe ν in dem Ausdruck der Energie der Wellenzüge durch eine Funktion von φ, ψ, χ zu ersetzen, und die Gesamtenergie als dreifaches Integral einer Funktion von φ, ψ, χ darzustellen, die man wirklich explizit hinschreiben kann. Sie ist:

$$U = \sum_1^3{}_k \iiint_0^{2\pi} \frac{N_0}{(2\pi)^3} f(\nu_k)\, d\varphi\, d\psi\, d\chi,$$

wenn

$$f(\nu) = h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

ist. Das Summenzeichen vor den Integralzeichen soll andeuten, daß für jede Kombination von φ, ψ, χ drei ν existieren und alle drei Werte zu berücksichtigen sind. Leider ist es nicht möglich, das Integral selbst in endlicher Form auszuwerten.

Theorie von Thirring. Trotzdem ist es gelungen, aus diesem Ausdruck der Gesamtenergie einen für sehr ausgedehnte Temperaturbereiche gültigen, etwas mühevoll, aber nicht sehr schwierig auswertbaren Ausdruck für die Atomwärme der kristallinischen Körper zu gewinnen. Thirring hat darauf hingewiesen, daß man für alle nicht ganz niedrigen Werte der Temperatur T[1]) die unter dem Integralzeichen stehende Funktion in eine Reihe

[1]) Da es auf die Größe des Ausdruckes $\frac{h\nu}{kT}$ ankommt, hängt die Grenze, bis zu der die Entwickelung noch ausgeführt werden kann, von ν ab, also von der Atomwärme; diese darf nicht kleiner als $^3/_2\, R$ sein.

entwickeln kann. Durch Differentiation dieser Funktion nach T wird sie integrierbar. Nun muß man, wie wir sahen, zur Ermittelung der Atomwärme den Ausdruck der Gesamtenergie nach T differenzieren — die Atomwärme ist die Energiezunahme pro 1° —, man kann daher den Wert der Atomwärme C_v direkt hinschreiben. Es ist:

$$C_v = 3\,R\left\{1 - A_1\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + A_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 - \cdots\right\};$$

wir schreiben C_v, weil der so gewonnene Ausdruck uns die Atomwärme unter der Annahme darstellt, daß nichts von der zugeführten Energie zur Volumenvergrößerung verwendet wurde. Experimentell wird freilich immer die Atomwärme C_p mit Volumenvergrößerung (nämlich bei konstantem Druck) bestimmt; aus ihr kann man nach Grüneisen[1]) C_v mittels der Gleichung ableiten:

$$C_v = C_p - C_p^2\,T A_0,$$

worin A_0 eine aus Kompressibilität und Ausdehnungskoeffizient berechenbare Konstante ist. Die Größen Θ, A_1, $A_2 \ldots$ sind konstante Koeffizienten, die in bekannter Weise von den elastischen Konstanten des Materials abhängen. Während indessen Θ durchaus individuellen Charakter trägt, d. h. für verschiedene Stoffe sehr verschiedene Werte besitzen kann, weichen die Koeffizienten A_1, $A_2 \ldots$ für die verschiedenen Stoffe nur verhältnismäßig wenig voneinander ab und haben annähernd die Werte

$$\frac{B_2}{2\,!},\; 3\,\frac{B_4}{4\,!},\; 5\,\frac{B_6}{6\,!},\; \ldots$$

wenn B_2, B_4, ... die sogenannten Bernoullischen Zahlen sind.

Es spricht sich daher in der von Thirring aufgestellten Gleichung für C_v eine allerdings nicht genau erfüllte, aber auch in ihrer Annäherung interessante Gesetzmäßigkeit aus, die Debye schon früher für isotrope Körper bei seinen oben erwähnten Untersuchungen über diesen Gegenstand aufgefunden hatte. Er kleidet sie in die Worte: „Die spezifische Wärme einatomiger Körper ist eine universelle Funktion des Verhältnisses Θ/T" [2]).

---

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 401 (1908); vgl. auch W. Nernst und F. A. Lindemann, ZS. f. Elektrochem. **17**, 817 (1911).

[2]) Nach Debye ist: $C_v = 3\,R\left[12\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\int\limits_0^{\theta/T}\frac{\xi^3\,d\xi}{e^{\xi}-1} - \frac{3\,\theta/T}{e^{\theta/T}-1}\right]$. Debye nennt θ die charakteristische Temperatur des Materials. Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

Daß dies Gesetz wirklich genau erfüllt sei, konnte kaum erwartet werden; schon die angenäherte Gültigkeit ist auffallend. Die großen Unterschiede im Aufbau auch der isotropen Körper werden auf die Funktion selbst, nicht nur auf das Argument (Θ/T) ihren Einfluß geltend machen. Thirring hat übrigens diese von Born und v. Kármán begründete Theorie auch auf zwei-, drei- und mehratomige Kristalle ausgedehnt und, wie gleich hier bemerkt werden mag, recht befriedigende Übereinstimmung seiner Resultate mit den experimentell gefundenen erzielt.

T^3-Gesetz von Debye. Für die Atomwärme der Kristalle bei tiefen Temperaturen läßt sich ebenfalls aus dem obigen Ausdruck für die Gesamtenergie ein wichtiger Schluß ziehen. Bei tiefen Temperaturen wird der Nenner der Planckschen Energiefunktion nur im Fall kleiner Schwingungszahlen (großer Wellenlängen) nicht enorm groß, so daß zu dem Wert der Gesamtenergie nur diejenigen Wellenzüge merklich etwas beitragen, die große Wellenlängen besitzen. Für große Wellenlängen darf man nun von einer Dispersion absehen. Das lehrt die Erfahrung. Dadurch vereinfacht sich das Integral der Gesamtenergie derart, daß es sich berechnen läßt. Bezieht man die Energie auf die Volumeneinheit, indem man durch $N_0 a^3$ dividiert, so erhält man die einfache Beziehung

$$u = \frac{U}{V} = 1{,}0823 \cdot \frac{3}{2} \frac{48 \pi h}{c_m^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4,$$

ein Ausdruck, der bis auf den Faktor $^3/_2$ vollkommen mit dem oben angegebenen der Energiedichte der schwarzen Strahlung zusammenfällt, nur daß jetzt an Stelle der Lichtgeschwindigkeit c die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_m der elastischen Wellen im festen Körper tritt. Der hier auftretende Faktor $^3/_2$ mag wohl damit zusammenhängen, daß man im elastischen Medium drei Wellenfortpflanzungsgeschwindigkeiten zu berücksichtigen hat, im Lichtäther als einem inkompressiblen Medium die eine der drei unendlich groß wird [1]).

Dieses Gesetz wurde zuerst von Debye für isotrope Körper gefunden; es sagt, wie leicht zu sehen ist, aus, daß die Atomwärme der Körper bei tiefen Temperaturen proportional T^3 ist. Dieses Gesetz muß allem Anschein nach für alle Körper Gültigkeit

---

1) Born und v. Kármán, l. c. 1913, S. 17.

besitzen und ist in der Tat bisher weitgehend bestätigt worden. Für einfache Körper gilt bis zu einer oberen Grenze von ungefähr dem Wert 0,3 der Atomwärme:

$$C_v = 464{,}5 \frac{T^3}{\Theta^3}.$$

Theorie von Einstein. Die mitgeteilte Theorie in ihrer schon recht großen Vollendung ist durchaus nicht mit einem Schlage geschaffen worden, vielmehr gehen ihr wesentlich einfachere Vorstellungen voraus, die indessen immerhin den Verlauf der Atomwärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur schon recht befriedigend zu erklären vermöchten. Unser Bericht wäre sehr unvollständig, wenn er nicht auch auf diese einfacheren Theorien eingehen würde. Einmal haben sie Formeln geliefert, die infolge ihrer Einfachheit und Zweckmäßigkeit vielfach noch weiterhin Anwendung gefunden haben und finden werden; zweitens knüpft ein neuer Versuch zur Darstellung der Atomwärme von Nernst direkt an diese Vorstellungen an; und endlich bildet der erste Versuch Einsteins, die Quantentheorie zur Erklärung des Wärmezustandes fester Körper zu verwenden, doch die Veranlassung zu allen weiteren Betrachtungen und damit den Beginn einer bedeutungsvollen Epoche, so daß es an sich wünschenswert erscheint, auch diese Arbeiten kennen zu lernen.

Einstein[1]) berechnete die spezifische Wärme der festen Körper unter der Annahme, daß die Wärmebewegung der Moleküle aus Schwingungen einer einzigen bestimmten Schwingungszahl bestehe, die die Moleküle unter dem Zwang elastischer Kräfte zwischen ihnen ausführen. Jedem schwingenden Molekül sollte das Dreifache der Energie zukommen, die das Plancksche Gesetz für die Temperatur und Schwingungszahl gerade angibt. Daher sollte die Gesamtenergie des Systems von N_0 einatomigen Molekülen der Schwingungszahl ν

$$U = 3 N_0 h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

sein. Der Faktor 3 rührt daher, daß Schwingungen der Moleküle in drei zueinander senkrechten Richtungen auftreten, dem einzelnen Molekül also das Dreifache der Energie der früher be-

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180 (1907).

trachteten Oszillatoren (mit kinetischer und potentieller Energie) zuzuschreiben ist.

Hat man es mit mehratomigen Molekülen zu tun, so können auch wohl mehrere verschiedene Schwingungszahlen vertreten sein. Die Summe aller im Grammolekül vorhandenen schwingungsfähigen Gebilde, multipliziert mit der ihnen nach Planck zukommenden Energie lieferte die Gesamtenergie des Systems, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} U &= 3 N_0 \Sigma h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\ \text{oder wenn} \quad \beta &= \frac{h N_0}{R} = \frac{h}{k} \\ U &= 3 R \Sigma \beta\nu \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

Das Σ-Zeichen soll andeuten, daß über mehrere Glieder von der hinter Σ stehenden Form zu summieren ist, von denen sich jedes auf eine Art schwingungsfähiger Gebilde bezieht. Die Änderung der Energie pro 1° gibt die spezifische Wärme des Grammoleküls (Molekularwärme)

$$C_v^m = n_0 \cdot C_v = 3 R \Sigma \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

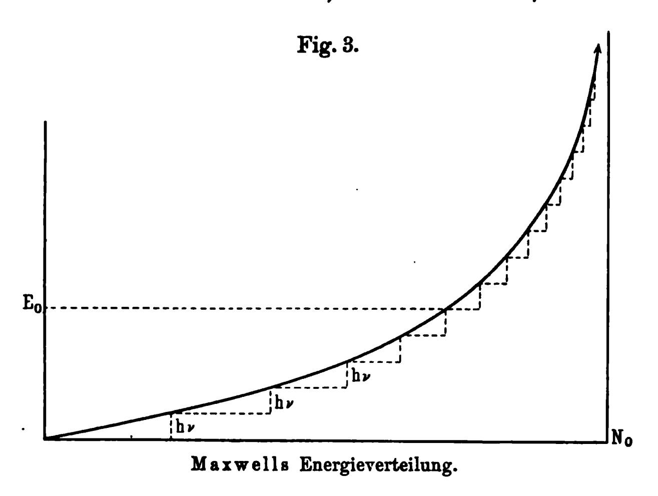
n_0 sei die Anzahl der Atome im Molekül und daher C_v die mittlere Atomwärme. Haben wir es nur mit einatomigen Molekülen und einer Art von Schwingungen zu tun, so folgt hieraus für die Atomwärme:

$$C_v = 3 R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Für kleine Werte von $\frac{\beta\nu}{T}$, also z. B. für hohe Temperaturen, geht diese Formel über in den bekannten Ausdruck des Dulong-Petitschen Gesetzes $C_v = 3 R$. Bei hohen Temperaturen ist also angenäherte Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes zu erwarten.

Nernst[1]) hat in sehr anschaulicher Weise diese Formel plausibel gemacht, indem er auf eine Vorstellung hinweist, die man sich von der Bedeutung der Energiequanten in der Theorie der Wärmebewegung der Atome machen kann. Auf der Abszisse der Fig. 3 denken wir uns die N_0 Atome des einatomigen Körpers in gleichen Abständen, nach der Größe ihrer augenblicklichen Energiewerte geordnet, aufgestellt; als Ordinate sind die Energiewerte aufgetragen. Dann stellt die ausgezogene Kurve dar, wie die Energie nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz auf die Atome verteilt ist; man sieht z. B., daß verhältnis-

Fig. 3.



Maxwells Energieverteilung.

mäßig wenig Atome eine Energie haben, die sehr viel kleiner ist, als der mittleren Energie $\left(\text{mit der Ordinate } E_0 = 3\,\frac{RT}{N_0}\right)$ entspricht; dann folgt eine große Anzahl von Atomen, die eine der mittleren Energie naheliegende Energie besitzen, und dann wieder wenige mit abnorm vom Mittel nach oben abweichenden Energiewerten. Wenn nun von Atom zu Atom durch irgend einen uns unbekannten Mechanismus die Energie nur quantenweise abgegeben werden kann, so müssen alle die Atome, die nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz weniger Energie als das Quantum $h\nu$ besitzen würden, die Energie Null haben, sich also in absoluter Ruhe befinden. Die Atome, denen nach dem Maxwellschen

[1]) W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. 17, 205 (1911).

Gesetz die Energie zwischen $h\nu$ und $2h\nu$, bzw. zwischen $2h\nu$ und $3h\nu$ usf. zukäme, müßten sämtlich die Energiebeträge $h\nu$, $2h\nu$ usf. aufweisen. Die Verteilung würde durch die treppenförmige Linie dargestellt. Bei ihr würde man für die mittlere Energie gerade den Wert

$$\frac{U}{N_0} = 3h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

erhalten, aus der durch Differentiation nach der Temperatur und Summation über alle Atome im Grammatom die Formel von Einstein für die Atomwärme folgt.

Überlegen wir zunächst einmal, von welcher Größenordnung ν, die den Atomen des betreffenden Körpers eigentümliche Schwingungszahl (Eigenschwingungszahl) bei einem Körper sein muß (in dem wir nur eine Art schwingender Gebilde annehmen wollen), damit die Atomwärme bei Zimmertemperatur $T =$ etwa 300^0 nicht stark von $3R$, dem von der statistischen Theorie geforderten Wert, abweicht. Es zeigt sich, daß ν kleiner sein muß als etwa $6 \cdot 10^{12}$ Schwingungen pro Sekunde. Erst wenn ν größere Werte als $6 \cdot 10^{12}$ annimmt, ergibt sich für die Atomwärme eine merklich kleinere Zahl bei Zimmertemperatur als $3R$. Derartig schnell schwingende Gebilde müssen aber, wenn sie elektrisch geladen sind, auf elektromagnetische Wellen von der Wellenlänge $< 50\,\mu$ reagieren, also auf Wellen, die auch optisch oder als ultrarote Wärmestrahlung nachweisbar sind. Körper aus solchen Gebilden werden also ein Gebiet starker Absorption bei einer Wellenlänge $< 50\,\mu$ zeigen. Es tritt somit hier eine Beziehung von höchster Wichtigkeit zwischen optischen und thermischen Eigenschaften der Körper hervor, deren Bestätigung zugleich eine wertvolle Stütze der mitgeteilten Anschauungen bedeuten würde. Sie würde überdies in völlig ungezwungener Weise die Beobachtung erklären, daß die Elektronen keinen merkbaren Einfluß auf die spezifische Wärme ausüben können, den die statistische Theorie in Anbetracht der Freiheitsgrade der Elektronen fordern müßte. Nach Drude sind nämlich für die ultraroten Eigenschwingungen in einem Körper die Atomionen verantwortlich zu machen, während die ultravioletten von den Elektronen ausgeführt werden. Den Elektronen entsprechen also ganz besonders hohe ν-Werte, so hohe, daß sie nach der Einsteinschen Formel so gut wie nichts zu

der Atomwärme beitragen können. (Denn für sehr große Werte von $\beta\nu/T$ nähert sich der Wert des Bruches in dem Ausdruck für C_v der Null.)

Die Anwendung der Formel von Einstein auf die Atomwärme des Diamanten bewies sofort ihre Brauchbarkeit. In dem Temperaturgebiet zwischen -50 bis $+1000^0$ nimmt, wie schon Beobachtungen von H. F. Weber[1]) gezeigt haben, die Atomwärme des Diamanten von 0,76 bis 5,5 zu; und in der Tat entspricht die Temperaturabhängigkeit mit aller wünschenswerten Genauigkeit der Theorie Einsteins, wenn für ν die Zahl 28.10^{12} gewählt wird. Der Diamant müßte danach für die Wellenlänge 11,0 μ eine starke Absorption zeigen, wenn seine Atome nicht elektrisch neutral wären.

Eine weitere Bestätigung seiner Theorie konnte Einstein in der leidlichen Übereinstimmung erblicken, die die wirklich beobachteten Wellenlängen metallischer Reflexion einiger Salze mit den von ihm aus der Atomwärme berechneten zeigten.

Später erweiterte Einstein[2]) seine Theorie, indem er versuchte, das ν seiner Formel aus elastischen Konstanten des Körpers zu berechnen. In erster Annäherung war für den Zweck nur notwendig, die Direktionskraft, die das Atom durch seine 26 Nachbaratome in Raumgitteranordnuug erfährt, wenn es seine Ruhelage verläßt, mit der Kompressibilität in Beziehung zu setzen. Seine Überlegungen waren auch diesmal erfolgreich. Die Beziehung, die zwischen der Schwingungszahl ν, dem Atomgewicht A, der Dichte ϱ und der Kompressibilität $\varkappa$ nach seiner Theorie bestehen mußte, lautete

$$\nu = 3{,}3 \,.\, 10^7 A^{-1/3} \varrho^{-1/6} \varkappa^{-1/2}.$$

Sie ergab ihm für Silber mit dem von Grüneisen gefundenen Kompressibilitätskoeffizienten die Eigenschwingungszahl $\nu = 3{,}3 \,.\, 10^{12}$, während Nernst aus den Beobachtungen der Atomwärme 4.10^{12} ableitete.

Formeln von Nernst und von Nernst und Lindemann. Weitere experimentelle Untersuchungen ergaben freilich, daß nicht immer — speziell bei tiefen Temperaturen nicht — die Einsteinsche Theorie ganz das wirkliche Verhalten der Körper

---

[1]) H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**, 367 u. 553 (1875).

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, 170 (1911).

darzustellen vermochte, zuweilen nicht einmal qualitativ den Verlauf der spezifischen Wärmen wiedergab. Besonders die vielen zur Prüfung unternommenen Untersuchungen im Laboratorium von Nernst[1]) haben zu dieser Erkenntnis geführt. Nun läßt sich ja zwar die Einsteinsche Formel für die Atomwärme dadurch leicht erweitern, daß man mehrere Glieder mit verschiedenen Schwingungszahlen berücksichtigt. Diese Art der Erweiterung erscheint vom Standpunkt der ursprünglichen Theorie auch gerechtfertigt, wenn Grund vorhanden ist, anzunehmen, daß verschiedene schwingungsfähige Gebilde, z. B. verschiedenartige Atome in einem Molekül vorhanden sind. Immerhin nimmt dadurch die Gleichung mehr und mehr den Charakter einer brauchbaren Interpolationsformel an, büßt also etwas von ihrem ursprünglichen Wert ein. In manchen Fällen führte eine von Nernst und Lindemann[2]) vorgeschlagene Form mit zwei Gliedern, deren ν-Werte sich wie 1:2 verhielten, zum Ziel, die also nicht mehr frei verfügbare Konstanten enthielt als die ursprüngliche Form von Einstein. Sie lautete also:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2} + \frac{e^{\frac{\beta\nu}{2T}}\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}}-1\right)^2} \right\}.$$

Sie bewährte sich z. B. sehr gut bei Aluminium, Kupfer, Silber, Blei, Quecksilber, Zink, Jod, Diamant, ferner bei den von Rubens auf ihre optischen Eigenschaften (Absorption, Reststrahlen) hin untersuchten Salzen sogar mit Benutzung des aus den optischen Messungen gefundenen Wertes für ν.

Nernst und Lindemann haben auch versucht, die von ihnen angegebene Erweiterung theoretisch zu begründen; indessen gelang das nicht ganz ungezwungen. Debye[3]) hat später gezeigt, daß sie formal in naher Beziehung zu seiner eigenen gut bestätigten Gleichung steht, die auf ganz anderer Grundlage, wie wir sahen, abgeleitet ist. Entwickelt man beide Formeln nach ganzen Potenzen von $\beta\nu/T$, welches dem Θ/T von Debye entspricht, so stimmen die beiden Reihen in ihren ersten Gliedern sehr nahe überein.

[1]) Vgl. seine Zusammenstellung in dem Bericht auf dem Solvay-Kongreß 1911. Abh. d. D. Bunsen-Ges., Nr. 7 (Knapp, 1914).

[2]) W. Nernst und F. A. Lindemann, ZS. f. Elektrochem. **17**, 817 (1911).

[3]) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

Die Entwickelung ist aber nur für kleine Werte von Θ/T möglich, für größere Werte (tiefe Temperaturen) ergeben sich in der Tat zwischen den beiden Funktionen für C_v stärkere Abweichungen. Neuerdings hat Nernst[1]) einen zweifellos besser begründeten Weg zur Erweiterung der Einsteinschen Formel eingeschlagen, der ihn für den regulär kristallisierenden einatomigen Körper zu der Beziehung für die Gesamtenergie des Körpers führte:

$$U = 3\,R \sum_{1}^{\infty}{}_{n} \frac{\frac{\beta\nu}{\sqrt{n}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T\sqrt{n}}} - 1} \left(1 - e^{-\frac{\beta\nu}{T\sqrt{n-1}}}\right) \cdot \frac{1}{n^{2,5}}.$$

Aus ihr kann in bekannter Weise die Atomwärme abgeleitet werden, und man erhält einen Wert, der auch bei tiefen Temperaturen mit dem von Debye gut übereinstimmt (allerdings bei um 10 Proz. größerer Schwingungszahl in der letzteren). Der Formel liegt folgende Überlegung zugrunde, die von der auf Seite 23 angeführten Vorstellung von Nernst über die Verteilung der Energie auf die Atome ausgeht. Die Atome, die dem Verteilungsgesetz entsprechend in Ruhe sind (und das werden, je niedriger die Temperatur ist, um so mehr Atome sein), hat man sich mit einem oder zwei oder mehr Nachbaratomen fest verbunden zu denken; bei den Atomen, die in Bewegung sind, sind dagegen die sie verbindenden Valenzen gelockert. Nun wird es aber möglich sein, daß zwei oder mehr Atome starr verbunden schwingen, wenn nämlich z. B. die an zwei benachbarte Atome angreifenden Valenzen gelockert sind, während die beiden Atome starr verbunden bleiben. Je tiefer die Temperatur, um so mehr schwingungsfähige Gebilde verschiedener Art können auftreten. Die rechnerische Durchführung dieser Idee führt bei einer nicht unplausiblen Annahme über die Anzahl der schwingungsfähigen Gebilde verschiedener Art auf die obige Formel für U.

Bedeutung der Atomfrequenzen in den neueren Theorien. Wenn man das Gesagte überblickt, so wird man sich des Eindrucks kaum erwehren können, daß eigentlich sich hier zwei von Grund aus verschiedene Anschauungen darüber, wie die Quantentheorie auf die Wärmebewegung der Atome zu übertragen

[1]) W. Nernst, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen, S. 74 (Teubner, 1914).

ist, gegenüberstehen. Einstein und (ihm folgend) Nernst nehmen an, daß auf die Schwingungen der Atome die Quantenhypothese anzuwenden sei etwa in der Weise, daß die Atome selbst ihre Energie quantenweise abgeben und aufnehmen sollen. Dagegen fordern Debye, Born und v. Kármán, Thirring, daß den zusammenhängenden Wellenzügen, an denen eine ganze Reihe von Molekülen beteiligt sind, eine quantenmäßige Energieaufnahme oder -abgabe zuzuschreiben sei. Die Schwierigkeit, die bei der Wärmestrahlung durch die Annahme besonderer Oszillatoreigentümlichkeiten behoben wurde, und die bei der Einstein-Nernstschen Auffassung vielleicht durch die Annahme besonderer Atomeigenschaften behoben werden kann, — diese Schwierigkeit der Vorstellung davon, welches die tiefere Bedeutung der Energiequanten sei, tritt bei der hier zuerst behandelten neueren Theorie der spezifischen Wärmen von neuem hervor. Ferner wird man auf den ersten Blick nach der hier gegebenen Darstellung bei der neueren Theorie schmerzlich das Hervortreten der so wichtigen Atomfrequenzen vermissen, die nach der anderen Theorie die interessante Beziehung zwischen optischen und thermischen Eigenschaften vermittelten. Allem Anschein nach führt aber die Debye- und Born- und v. Kármánsche Auffassung zu einer besseren Darstellung der experimentellen Ergebnisse; es hat auch die Durchführung mehr den Charakter der Zwangläufigkeit und es schließen sich die Grundlagen mehr den Eigenschaften des wirklichen materiellen Körpers an als bei der älteren Theorie.

Um zu prüfen, ob auch in der neueren Theorie etwa doch aus der Menge von Frequenzen, die zur Atomwärme Beiträge liefern, sich einige wenige ungezwungen herausheben lassen, wollen wir noch einmal zurückkehren zu der Beziehung, die nach Born und v. Kármán zwischen der Schwingungszahl ν, der Wellenlänge λ und der Richtung des Wellenzuges bestehen muß, zu der Dispersionsgleichung. Eine Diskussion dieser Gleichung führt zu dem Resultat, daß ν nicht über einen gewissen Betrag hinaus wachsen kann. Die Schwingungszahl selbst erweist sich als eine periodische Funktion der Phasengrößen φ, ψ, χ mit ganz bestimmten Grenzwerten, und zwar findet man bei ein- und zweiatomigen Kristallen, zwischen deren Atomen Kräfte der früher beschriebenen Art wirksam sind, fünf Grenzwerte (abgesehen von dem Wert $\nu = 0$). Diese Grenzwerte spielen nun ganz offenbar die Rolle der Atom-

eigenfrequenzen in der anderen Darstellungsweise. Ihnen entspricht nämlich eine Art stehender Welle im Körper, und an den Stellen des elastischen Spektrums, denen diese Frequenzen angehören, tritt eine Häufung von Spektrallinien auf. Sie werden daher auch in besonders hohem Maße für den Wert der Gesamtenergie bei der Temperatur T und für den Wert der Atomwärme verantwortlich gemacht werden können. Und ihr Auftreten bildet, wie nun sofort einleuchtet, den tieferen Grund, warum die so verschiedenen Theorien der Atomwärme doch zu so nahe übereinstimmenden Ergebnissen führen konnten.

Daß in der Tat diese Grenzschwingungen den optischen Eigenschaften des Kristalls entsprechen, zeigt deutlich die kleine Tabelle, die Thirring mitteilt. Aus den elastischen Konstanten des Steinsalzes hat Thirring die Wellenlängen der Grenzschwingungen berechnet; daneben stehen zwei beobachtete Eigenfrequenzen, die durch Reststrahlen- und Dispersionsbeobachtungen gewonnen wurden:

	Berechnet μ	Beobachtet μ
λ_1	83,4	—
λ_2	54,4	54
λ_3	82,6	
λ_4	66,5	87 (für λ_3, λ_4, λ_5 zusammen)
λ_5	111	

Die Formeln von Thirring für die Grenzschwingungen zweiatomiger Körper kann man sogar dazu benutzen — was schon Born und v. Kármán vermuteten — die ultraroten und ultravioletten Eigenschwingungen, also nach der Drudeschen Theorie die Schwingungen der Atomionen und der Elektronen, bei einem einatomigen Kristall zu berechnen. Man muß sich dann vorstellen, daß in benachbarten Raumgitterpunkten des kubischen Raumgitters sich abwechselnd ein Atomion und ein Elektron befindet. Wenn man die Massenverhältnisse von Atom und Elektron berücksichtigt, so rücken drei Schwingungen ins Ultraviolett, zwei bleiben im Ultrarot; drei würden also dem Elektron, zwei den Atomionen angehören.

Zweites Kapitel.

Zusammenstellung der Formeln für die Atomwärmen und ihrer Gültigkeitsgrenzen.

Der vorige Abschnitt hat uns mit einer Reihe von Formeln bekannt gemacht, durch die die Abhängigkeit der Atomwärmen von der Temperatur dargestellt werden kann. Ihrer Ableitung liegt die Quantenhypothese zugrunde und gewisse Vorstellungen über die Konstitution der festen Körper. Wie schon mehrfach hervorgehoben, stellen sie im ganzen die Beobachtungen der Atomwärme aus allen bisher untersuchten Stoffen recht gut dar, wenigstens in großen Temperaturgebieten. Die Erfahrung bestätigt also im allgemeinen das wichtige Ergebnis der Theorie, daß für große Gruppen von Körpern, nämlich für reguläre Kristalle sowohl wie für isotrope einatomige Körper, die Temperaturabhängigkeit der Atomwärmen genau die gleiche ist.

Indessen, ist dadurch die Grundlage der Theorie, die Quantenhypothese erwiesen? Ein Skeptiker wird immer noch die Formeln für glücklich gewählte Interpolationsformeln halten können, wenn man die Konstanten in den Formeln, durch die die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme wiedergegeben wird, aus Beobachtungen derselben ableiten muß. Anderen Sinnes wird er werden, wenn ihm gezeigt werden kann, daß die Konstanten aus anderen Materialgrößen abgeleitet werden können auf Grund derselben Vorstellungen über die Konstitution der Körper, aber ohne direkte Bezugnahme auf die Quantenhypothese. Wir wissen schon aus dem vorigen Abschnitt, daß das der Fall ist. Auf die Beziehung der Zahl ν zu den optisch bemerkbaren und tatsächlich beobachteten Eigenfrequenzen bei einigen Salzen ist aufmerksam gemacht worden. Ferner konnte Einstein die dem Material charakteristische Schwingungszahl ν, die als einzige Materialkonstante in seiner Formel vorkommt, aus der Kompressibilität berechnen. Auch Debye hat für das ν, welches in die „charakteristische Temperatur“ $\Theta = \beta\nu$ seiner Formel eingeht, einen Ausdruck gefunden, der sich aus den Elastizitätskonstanten berechnen läßt, und hat gezeigt, daß das Ergebnis dieser Berechnung gut übereinstimmt mit dem Wert, der aus der Atomwärme nach seiner Gleichung folgt.

Zur Berechnung von ν für einatomige feste Körper sind noch zwei andere Wege angegeben worden, die ebenfalls zu brauchbaren Werten geführt haben. Lindemann[1]) hat durch einfache Überlegungen und Annahmen, die den Schmelzprozeß betreffen, für einatomige feste Körper eine Beziehung zwischen der Schwingungszahl ν, dem Atomvolumen V_A und der Schmelztemperatur T_s abgeleitet. Und wie Grüneisen[2]) zeigte, läßt sich ν auch aus der Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten gewinnen; denn bei einatomigen Körpern ändert sich der Ausdehnungskoeffizient der Atomwärme proportional.

Einer sehr genauen Prüfung dieser Beziehungen stehen freilich einstweilen noch die Unsicherheiten der notwendigen experimentellen Daten im Weg. Gar zu große Ansprüche an die Genauigkeit der Übereinstimmung wird man aber auch besonders bei den älteren Theorien (Einstein usw.) und der von Debye nicht stellen dürfen, da diese Theorien doch mit manchen Vernachlässigungen und Idealisierungen behaftet sind. Mehr wird man zweifellos von der Theorie von Born und v. Kármán und der Erweiterung derselben durch Thirring erwarten dürfen. Leider fehlt es an genügenden Daten, um ihre Formeln an vielen Beispielen prüfen zu können. Für einige wenige Substanzen kann man aber die Berechnung vollständig durchführen, und in diesen Fällen zeigte sich eine erstaunliche Übereinstimmung, wie man aus den zwei kleinen Tabellen erkennt: In der ersten Spalte ist die absolute Temperatur, in der zweiten der beobachtete Wert, in der dritten der von Thirring aus den elastischen Konstanten berechnete Wert der spezifischen Wärme (bei konstantem Druck) aufgeführt. Die eine Tabelle bezieht sich auf Steinsalz, die andere auf Sylvin.

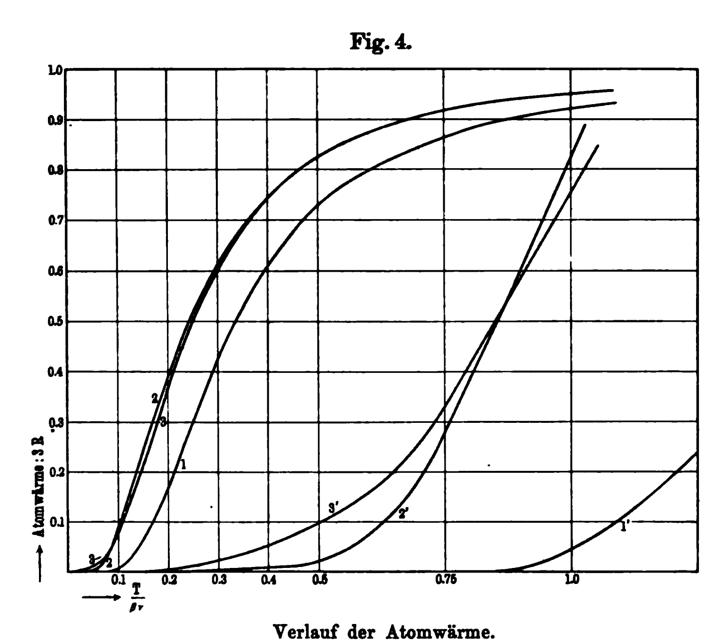
Na Cl			K Cl		
T	C_p beob.	C_p ber.	T	C_p beob.	C_p ber.
83,4	3,75	3,71	86,0	4,36	4,29
81,4	3,54	3,67	76,6	4,11	3,95
69,0	3,13	3,09	70,0	3,79	3,66
67,5	3,06	3,02	62,9	3,36	3,30
—	—	—	57,6	3,06	2,99

[1]) F. A. Lindemann, Phys. ZS. 11, 609 (1910).
[2]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39, 257 (1912).

Sogar bei dem dreiatomigen Flußspat und Pyrit führt die Rechnung von Thirring ganz offenbar in dem Temperaturgebiet, für das seine Formel überhaupt nur gelten soll, auf richtige Werte der spezifischen Wärme.

Der Übersichtlichkeit halber sind die verschiedenen Formeln für die Atomwärmen hier unten zusammengestellt, zugleich mit ihren

Fig. 4.



Verlauf der Atomwärme.
Nach Einstein (1, 1'), nach Nernst-Lindemann (2, 2'), nach Debye (3, 3').

ungefähren Gültigkeitsgrenzen und ferner die Formeln, die zur Berechnung von ν dienen können. Die beigefügte graphische Darstellung[1]), in der als Abszisse der Wert $\frac{T}{\beta\nu}$, als Ordinate die Atomwärme eingezeichnet ist, läßt deutlich den Unterschied erkennen, der zwischen den Formeln von Einstein (Kurve 1, und in zehnfach vergrößertem Maßstab, um den Verlauf in der Nähe des Nullpunktes besser erkennen zu können, Kurve 1'), von Nernst-Lindemann (Kurve 2 bzw. 2') und von Debye (Kurve 3 bzw. 3') besteht (Fig. 4.).

1) Entnommen aus P. Debye, Ann. d. Phys. 39, 789 (1912).

Die vermutlich richtigste Darstellung wird besonders im Gebiet tiefster Temperaturen durch die Debyesche Formel (bzw. die Formel von Nernst) gegeben; sie gilt angenähert für die meisten überhaupt untersuchten Körper. Für höhere Temperaturen wird man in der Regel mit der bequemen Einsteinschen Formel (bei geeigneter Wahl von ν aus den Beobachtungen der Atomwärme), eventuell der Nernst-Lindemannschen Erweiterung auskommen. Bei höheren Genauigkeitsansprüchen wird man im Gebiet nicht zu tiefer Temperaturen zur Darstellung der Atomwärmen von ein-, zwei- und mehratomigen Kristallen die Formeln von Born-v. Kármán-Thirring anwenden.

Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe. Es sei hier endlich noch erwähnt, daß Nernst[1]) zur Darstellung der Molekularwärme mehratomiger Substanzen eine Kombination der Einsteinschen Formel und seiner eigenen neuesten (bzw. der von Debye) vorgeschlagen hat. Dazu wurde er durch folgende Betrachtung geführt. Im Fall mehratomiger Moleküle wird man die Molekülschwingungen und die Atomschwingungen im Molekül voneinander trennen müssen. Nur auf die ersteren wird man seine Theorie der Zunahme schwingungsfähiger Systeme verschiedener Art mit abnehmender Temperatur anzuwenden haben; die ihnen zukommende Energie wird also seiner (bzw. der Debyeschen) Formel entsprechen. Zur Darstellung der Energie der Atomschwingungen im Molekül wird man aber die Einsteinsche Formel benutzen können, der zufolge bei tiefen Temperaturen die Energie schneller abfällt, als es das Debyesche Gesetz verlangt.

Molekularwärme von Chlorsilber. $\nu_1 = 21{,}3 . 10^{11}$; $\nu_2 = 37{,}4 . 10^{11}$.

Absolute Temperatur	C_p^m beob.	C_p^m ber.	Absolute Temperatur	C_p^m beob.	C_p^m ber.
23,5	2,98	2,95	116	10,34	10,95
26,4	3,44	3,49	207,5	11,81	12,01
32,8	4,79	4,69	330	13,01	13,04
45,6	7,25	6,78	405	13,60	13,59
87,0	9,74	10,00	430	13,72	13,70

Die Gesamtenergie der Molekülschwingungen ist die Summe der beiden einzeln berechneten Energiewerte. Es gelang Nernst

[1]) W. Nernst, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung.

in der Tat, an einer Reihe von Beispielen die Zweckmäßigkeit dieser Kombination nachzuweisen. Aus der von ihm unter anderem mitgeteilten Tabelle über die Molekularwärme von Chlorsilber, die hier abgedruckt ist, geht das aufs schönste hervor. Neben den absoluten Temperaturen stehen in Spalte 2 die beobachteten, in Spalte 3 die berechneten Molekularwärmen bei konstantem Druck. Zu ihrer Berechnung diente

$$C_v^m = F_1\left(\frac{\beta\nu_1}{T}\right) + F_2\left(\frac{\beta\nu_2}{T}\right);$$

in ihr ist C_v^m die Molekularwärme des zweiatomigen Moleküls bei konstantem Volumen, aus der in bekannter Weise die bei konstantem Druck gewonnen werden kann. F_1 ist die Funktion von Debye mit dem aus dem Schmelzpunkt des Salzes nach Lindemann berechneten ν_1-Wert ($= 21{,}3 \cdot 10^{11}$); F_2 ist die Funktion von Einstein mit dem ν_2, das die Atomschwingung zeigt; für sie nahm Nernst die Zahl, welche zu der von Rubens beobachteten ultraroten Absorptionsbande gehörte ($37{,}4 \cdot 10^{11}$).

Die Formel bietet, abgesehen davon, daß sie zur Darstellung der spezifischen Wärme dienen kann, noch ein anderes Interesse; sie kann dazu benutzt werden, die Zahl der Atome im Molekül eines kristallisierten Körpers zu bestimmen, mit anderen Worten: sie kann das Molekulargewicht liefern. Kennen wir durch irgend eine Methode die Schwingung des Moleküls, so können wir F_1 berechnen. F_2 ist nun bei tiefen Temperaturen (da die Einsteinsche Funktion schneller nach Null abfällt als die von Debye) gegen F_1 zu vernachlässigen. Bestimmen wir also bei tiefen Temperaturen die Atomwärme C_v und dividieren F_1 durch C_v, so werden wir die Anzahl von Atomen im Molekül erhalten. Nernst[1]) hat diese neue, überaus wichtige Methode der Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe schon bei einer ganzen Anzahl von Körpern mit gutem Erfolg anwenden können.

Formeln für den Energieinhalt U des Grammoleküls bzw. für die mittlere Atomwärme $C_v = \frac{1}{n_0} dU/dT$ (n_0 Atomzahl im Molekül):

[1]) W. Nernst, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen.

1. Einstein (1907):

$$U = 3R\sum_i \frac{\beta\nu_i}{e^{\frac{\beta\nu_i}{T}}-1}; \qquad \beta = \frac{hN_0}{R} = \frac{h}{k}$$

zu summieren über alle Gattungen von schwingenden Elementargebilden mit der Schwingungszahl ν_i,

$$U = 3R\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}$$

für einatomige Körper, fällt bei tiefen Temperaturen zu schnell gegen Null ab.

2. Nernst-Lindemann (1911):

$$U = \frac{3R}{2}\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}}-1}\right)$$

stimmt mit der Formel von Debye für Werte von $\frac{\beta\nu}{T} < 4$ nahe überein, fällt bei niedrigen Temperaturen zu schnell gegen Null ab.

3. Nernst (1913):

$$U = 3R\sum_1^\infty{}_n \frac{\frac{\beta\nu}{\sqrt{n}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T\sqrt{n}}}-1}\left(1-e^{-\frac{\beta\nu}{T\sqrt{n-1}}}\right)\frac{1}{n^{2,5}}$$

für reguläre einatomige Kristalle; zeigt annähernd den gleichen Verlauf wie die Formel von Debye, wenn in letzterer für ν ein 10 Proz. größerer Wert benutzt wird als in dieser. Der Exponent 2,5 ist so gewählt worden, daß bei tiefen Temperaturen der gleiche Abfall vorhanden, wie die Formel von Debye ihn fordert.

4. Debye (1912):

$$U = 9RT\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3\int_0^{\frac{\beta\nu}{T}}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}$$

für isotrope einatomige Körper abgeleitet; $\frac{\beta\nu}{T} = \Theta$ nennt Debye „charakteristische Temperatur“; stellt die Beobachtungen im ganzen Verlauf recht gut dar; besonders gut bei vielen regulären

Kristallen; ergibt für tiefe Temperaturen Proportionalität mit T^4, und als Wert der Atomwärme:

$$C_v = 3\,R\,.\,77{,}938\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3 = 464{,}5\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3$$

gültig für isotrope Körper mit dem Debyeschen Wert von $\beta\nu$ (s. u.) für Werte von $\frac{T}{\beta\nu} < 0{,}08$.

5. Born und v. Kármán (1912):

$$U = N_0\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \sum_1^3 i \iiint f(\nu_i)\, d\varphi\, d\psi\, d\chi.$$

$f(\nu)$ ist die Plancksche Energiefunktion; zwischen ν, φ, ψ, χ besteht die Gleichung der Dispersion vom dritten Grade in ν^2; ν_1, ν_2, ν_3 sind die drei positiven Wurzeln dieser Gleichung; die Bedeutung von φ, ψ, χ siehe oben. Die Formel ist für Kristalle abgeleitet und gilt nach Thirring und Goldhammer ganz allgemein für beliebige Kristalle. Daraus für reguläre Kristalle:

$$U = N_0 a^3 h \iint \sum_1^3 i \frac{c_i \lambda^{-3}}{e^{\frac{h c_i}{k T \lambda}} - 1}\, d\frac{1}{\lambda}\, d w$$

die Integrale zu nehmen über alle Wellenlängen λ mit den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten c_1, c_2, c_3 in den drei Achsen des Raumgitters des regulären Kristalls, und über die Winkelelemente dw der Einheitskugel; a Gitterkonstante = Abstand der Gitterpunkte; die Formel ist abgeleitet für reguläre Kristalle; führt bei tiefen Temperaturen auf das Gesetz von Debye, nämlich zu der Atomwärme:

$$C_v = 274\,.\,10^{10}\,\frac{m}{\varrho}\left(\frac{T}{c_m}\right)^3$$

m Atomgewicht, ϱ Dichte, c_m mittlere Schallgeschwindigkeit, gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{1}{3}\int \sum_1^3 i \frac{1}{c_i^3}\, d w = \frac{4\pi}{c_m^3}.$$

Im isotropen Medium (Debye) gilt:

$$\frac{3}{c_m^3} = \frac{1}{c_e^3} + \frac{1}{c_t^3},$$

wenn c_e und c_t die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit ist.

6. Thirring (1913):

$$C_v = 3R\left\{1 - \frac{B_2}{2!}J_1\left(\frac{\beta}{T}\right)^2 + \frac{B_4}{4!}J_2\left(\frac{\beta}{T}\right)^4 - \cdots\right\}$$

B_i sind die Bernoullischen Zahlen, $J_1 . J_2 \ldots$ aus den Elastizitätskonstanten berechenbare Koeffizienten; die Formel ist aus der allgemeinen Gleichung von Born und v. Kármán für die Energie eines kristallinischen Mediums abgeleitet, gilt der Ableitung entsprechend für nicht ganz niedrige Temperaturen, für die die Reihe stark konvergiert; stimmt annähernd überein mit der Entwickelung der Formel von Debye:

$$C_v = 3R\left\{1 - \frac{\nu^2}{20}\left(\frac{\beta}{T}\right)^2 + \frac{\nu^4}{560}\left(\frac{\beta}{T}\right)^4 - \frac{\nu^6}{18144}\left(\frac{\beta}{T}\right)^6 + \cdots\right\}$$

Formeln für die Schwingungszahl ν[1]):

1. $\nu = 2{,}56 . 10^7 (M_1 M_2)^{1/6}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{2/3} \varrho^{-1/6} \varkappa^{-1/2}$ [Madelung[2]) 1910].
2. $\nu = 3{,}6 . 10^7 A^{-1/3} \varrho^{-1/6} \varkappa^{-1/2}$ (Einstein 1911).
3. $\nu = 3{,}1 . 10^{12} A^{-1/2} V_A^{-1/3} T_s^{1/2}$ (Lindemann 1911).
4. $\nu = 1{,}68 . 10^{11} C_v^{1/2} \alpha^{-1/2} V_A^{-1/3}$ (Grüneisen 1912).
5. $\nu = 7{,}4 . 10^7 A^{-1/3} \varrho^{-1/6} \varkappa^{-1/2} f(\sigma)^{-1/3}$ (Debye 1912).

$$f(\sigma) = 2\left(\frac{2}{3}\frac{1+\sigma}{1-2\sigma}\right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)}\right)^{3/2}.$$

6. Grenzschwingungen beim einatomigen kubischen Kristallgitter (Born und v. Kármán 1912).

$$\nu_1 = 0 \qquad \nu_4 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2\beta + 4\gamma}{M_1}}$$

$$\nu_2 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha + 2\beta}{M_1}} \qquad \nu_5 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha + \beta + 2\gamma}{M_1}}$$

$$\nu_3 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha + 4\gamma}{M_1}} \qquad \nu_6 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\beta + 2\gamma}{M_1}}$$

$$\alpha = a(c_{11} - c_{12} - c_{44})$$

$$\beta = \frac{a}{2}(c_{44} - c_{12})$$

$$\gamma = \frac{a}{4}(c_{44} + c_{12}).$$

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung von Blom, Ann. d. Phys. **42**, 1397 (1913). — Die Schwingungszahlen der nach dem Atomgewicht geordneten chemischen Elemente zeigen die Periodizität des Mendelejeffschen Systems, worauf W. Biltz hingewiesen hat. ZS. f. Elektrochem. **17**, 670 (1911).

[2]) Diente E. Madelung zur Berechnung der Frequenz der ultraroten Eigenschwingungen. Phys. ZS. **11**, 898 (1910).

7. Grenzschwingungen beim zweiatomigen kubischen Kristallgitter (Thirring 1914).

$$\nu_1 = 0 \qquad \nu_2 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{(M_1 + M_2)(\alpha + 2\beta)}{2 M_1 M_2}}$$

$$\left.\begin{matrix}\nu_3\\ \nu_4\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2\pi\sqrt{M_1 M_2}}\sqrt{[(M_1 + M_2)(\delta + 4\gamma) \mp}$$
$$\overline{\sqrt{(M_1 + M_2)^2(\delta + 4\gamma)^2 + 4 M_1 M_2 \{(\alpha - 2\beta)^2 - (\delta + 4\gamma)^2\}}\,]}$$

$$\left.\begin{matrix}\nu_5\\ \nu_6\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2\pi\sqrt{M_1 M_2}}\sqrt{(M_1 + M_2)\delta \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2\delta^2 + 4 M_1 M_2(\alpha^2 - \delta^2)}}$$

$$\alpha,\ \beta,\ \gamma \text{ wie in Nr. 5}, \qquad \delta = \alpha + 2\beta + 4\gamma.$$

In diesen Ausdrücken bedeutet: a Raumgitterkonstante, A Atomgewicht, c_{11}, c_{12}, c_{44} Elastizitätskonstanten der Kristalle, C_v Atomwärme, M_1, M_2 Molekulargewichte (bzw. Atomgewichte in Formeln 6 und 7), T_s absolute Schmelztemperatur, V_A Atomvolumen, α linearer Ausdehnungskoeffizient, $\varkappa$ Kompressibilität, ϱ Dichte, σ Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation.

Zwei Beispiele guter Übereinstimmung der Formeln von Debye und von Nernst-Lindemann mit der Erfahrung seien endlich hier noch mitgeteilt. Wir wollen die Beobachtungen von Eucken und Schwers[1]) am Flußspat mit der Debyeschen Formel vergleichen, indem wir für ν wählen $97{,}5 \cdot 10^{11}$, um zu zeigen, daß die Debyesche Formel auch auf reguläre mehratomige Verbindungen zuweilen mit bestem Erfolg angewendet werden kann; die Tabelle 1 ist der Arbeit der genannten Forscher entnommen; es sind in ihr neben den absoluten Temperaturen die aus den Beobachtungen erhaltenen Molekularwärmen bei konstantem Volumen und die nach Debye berechneten zusammengestellt. Dem Wert $97{,}5 \cdot 10^{11}$ für ν entspricht die Wellenlänge $30{,}8\,\mu$, während aus optischen Untersuchungen die Eigenschwingungen mit einer Wellenlänge von $24\,\mu$ und von $31{,}6\,\mu$ sich ergaben.

Als zweites Beispiel seien die Beobachtungen am Diamant, der für die ganze Theorie von historischer Bedeutung geworden ist, mit der in diesem Fall völlig ausreichenden Formel von Nernst und Lindemann verglichen. Der Diamant hat noch

---

[1]) A. Eucken u. F. Schwers, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 578 (1913).

insofern ein besonderes Interesse, als bei ihm schon lange vor Erreichung des absoluten Nullpunktes die Atomwärme, also auch der Energieinhalt verschwindend klein wird. Die Tabelle ist aus dem Bericht von Nernst auf dem Solvay-Kongreß 1911 übernommen; die Berechnung der Atomwärme wurde mit $\nu = 405{,}5 \cdot 10^{11}$ ausgeführt.

Tabelle 1. Molekularwärme von Flußspat.

($\nu = 97{,}5 \cdot 10^{11}$)

Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)	Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)
17,5°	0,0670	0,0700	52,6°	1,824	1,902
19,9	0,1028	0,1033	55,1	2,039	2,136
21,5	0,1316	0,1302	57,4	2,253	2,334
23,5	0,1680	0,1710	59,6	2,468	2,526
25,6	0,2180	0,2200	66,5	3,306	3,276
27,6	0,276	0,277	67,9	3,465	3,465
29,2	0,331	0,325	69,7	3,595	3,660
34,0	0,536	0,515	81,6	5,044	5,080
36,8	0,663	0,652	82,2	5,082	5,160
37,5	0,713	0,690	82,7	5,172	5,220
39,8	0,836	0,825	83,9	5,261	5,370
42,0	0,987	0,957	86,0	5,537	5,620
45,2	1,222	1,167	236,5	14,60	14,74
47,9	1,390	1,407	328,0	16,16	16,12
50,3	1,594	1,668			

Tabelle 2. Atomwärme des Diamant.

($\nu = 405{,}5 \cdot 10^{11}$)

Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)	Absolute Temperatur	C_v (beobachtet)	C_v (berechnet)
30°	0,00	0,000	243°	0,95	0,97
42	0,00	0,000	262	1,14	1,16
88	0,03	0,006	284	1,35	1,37
92	0,03	0,009	306	1,58	1,59
205	0,62	0,62	331	1,83	1,82
209	0,66	0,65	358	2,11	2,07
220	0,72	0,74	413	2,64	2,53
222	0,76	0,78	1169	5,23	5,19
232	0,86	0,87			

Drittes Kapitel.

Die Zustandsgleichung des festen Körpers.

P. Debye[1]) hat die Wärmevorgänge im festen Körper nach Ausarbeitung seiner Theorie der spezifischen Wärme in sehr umfassender Weise weiter verfolgt. Er stellte sich die Aufgabe, auf Grund der Anschauungen, die zum Verständnis der spezifischen Wärme geführt hatten, eine Gleichung abzuleiten, durch die die Zustandsänderungen des festen Körpers vollständig bestimmt sind. Wir wollen uns jetzt mit dieser neuen, sehr wichtigen Anwendung der Quantentheorie, die übrigens auch von anderer Seite in Angriff genommen wurde, beschäftigen.

Thermodynamisches Potential. Es wird als eine äußerst kühne Forderung erscheinen, durch eine Gleichung über alle möglichen Zustände eines festen Körpers und Zustandsänderungen desselben Rechenschaft geben zu sollen. Es muß doch z. B. aus der betreffenden Gleichung abgelesen werden können, wie sich ein fester Körper verändert, wenn wir den auf ihm lastenden Druck ändern, oder auch, wie sich das Volumen des Körpers verändert infolge von Temperaturänderungen bei konstant gehaltenem äußerem Druck usw. Die Thermodynamik hat glücklicherweise einen Weg, auf dem wir zu einer solchen Gleichung gelangen können, vorgezeichnet.

Nehmen wir einmal an, wir könnten den Zustand des festen Körpers durch seine Temperatur T und eine große Anzahl anderer Zustandsgrößen (Zustandsvariable oder Koordinaten) $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$ bestimmen und wir wüßten, um wieviel sich die Variabeln in dem Zeitelement dt verändern, wenn irgend welche Kräfte (Druckkräfte, elektrische, magnetische Kräfte, innere Kräfte usw.) auf den Körper wirken! Dann würden wir angeben können, wie sich der Zustand des Körpers unter dem Einfluß der Kräfte ändert. Es ist sehr wohl möglich, daß manche Kräfte auf Änderung von mehreren der $\alpha_1 \ldots \alpha_n$ hinwirken; es ist aber auch denkbar, daß die $\alpha_1 \ldots \alpha_n$ so gewählt sind, daß von den bekannten Kräften, die den Zustand des Körpers beeinflussen, eine jede nur eine der

[1]) P. Debye, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen. (Teubner 1914.)

Koordinaten zu verändern strebt, während die übrigen nicht berührt werden. Wir wollen für diesen Fall die Koordinaten mit $x_1 \ldots x_n$ bezeichnen und die Kraft, die auf die Koordinate x_i und nur auf diese in Richtung ihrer Vergrößerung wirkt, X_i nennen. In der kleinen Zeit dt werde durch die Kraft X_i die Koordinate x_i um dx_i vergrößert, also die Arbeit $X_i dx_i$ geleistet. Die Summe aller möglichen Arbeiten, vermehrt um die Änderung der inneren Energie U des Körpers bei dem Übergang von einem Zustand in den anderen, wird nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gleich sein müssen der Änderung der Entropie S des Körpers, multipliziert mit der Temperatur. Es wird also folgende Gleichung gelten:

$$dU = T dS - \Sigma_i X_i dx_i \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

Wir können statt dessen auch schreiben:

$$d(U - TS) = -S dT - \Sigma_i X_i dx_i \quad \ldots \ldots \quad (14')$$

und wollen einmal annehmen, es sei uns auf irgend welche Weise gelungen, die Größe:

$$U - TS = H \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

als Funktion von der Temperatur und den Variabeln $x_1 \ldots x_n$ zu finden. Dann können wir offenbar auf rein mathematischem Wege (durch partielle Differentiation nach den Variabeln) die Kraft X_i und die Größe S, die im Körper die Veränderung dx_i und dT hervorrufen, als Funktionen der Variabeln $(T, x_i \ldots x_n)$ gewinnen. Es ist in der Tat:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial H}{\partial x_i} = -X_i \quad \ldots \ldots \ldots \quad (16)$$

(bei der Differentiation müssen immer die anderen Variabeln als konstante Parameter behandelt werden). Aus diesen Gleichungen können wir ablesen, wie die Kräfte beschaffen sein müssen, um eine bestimmte Änderung des Körpers zu verursachen, ferner, welche Änderungen durch Kräfte, die auf die Variabeln wirken, im Körper hervorgerufen werden. Mit der Angabe der Funktion H aller denkbaren Variabeln wären daher die Zustandsänderungen, die an Körpern auftreten können, völlig bestimmt.

Man nennt H ein thermodynamisches Potential; es gibt mehrere derartig interessante „thermodynamische Potentiale", die alle zur Ableitung der möglichen Zustandsänderungen des Körpers

führen. Zum Unterschied bezeichnet man H auch nach Helmholtz als die freie Energie [1]).

Die Aufgabe, die sich Debye stellte, mußte also die sein, eines der thermodynamischen Potentiale des festen Körpers aufzusuchen und dabei von der Vorstellung auszugehen, daß der feste Körper von elastischen Schwingungen durchzogen sei, deren Energie durch das Plancksche Gesetz bestimmt wird; er wählte die freie Energie H.

Statistische Betrachtungen lehren, daß und wie man die freie Energie eines Körpers als Funktion der unabhängigen Zustandsvariabeln finden kann, sobald man die Energie U des Körpers als Funktion der seinen Zustand bestimmenden Koordinaten x_i und der sogenannten Impulskoordinaten [2]) ξ_i kennt. Der klareren Vorstellung halber sei die formal einfache Vorschrift hier angegeben. Man bilde:

$$Z = \int e^{-\frac{U}{kT}}\, dx_1 \ldots dx_n\; d\xi_1 \ldots d\xi_n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

worin das Integral über alle möglichen Werte der x_i und ξ_i zu erstrecken ist und U die Summe der potentiellen und der kinetischen Energie des Körpers bedeutet. Die freie Energie H ist dann zu berechnen aus:

$$H = -kT \log Z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Somit handelt es sich also nur um das Aufsuchen der Energie des festen Körpers.

Nun war ja in den beiden vorigen Abschnitten eigentlich von nichts anderem die Rede als von der Energie des festen Körpers, und es möchte da auf den ersten Blick scheinen, als sei die Aufgabe sehr leicht und schnell erledigt. Das ist aber doch nicht der Fall, weil die Änderungen des Körpers in den vorigen Abschnitten der Bedingung unterworfen waren, daß sein Volumen ungeändert bleiben solle. Energieänderungen, die durch

---

[1]) H wird auch isothermes thermodynamisches Potential genannt, weil bei Berechnung der Kräfte X_i durch Differentiation die Temperatur konstant zu halten ist, im Gegensatz zu der Funktion U, die nach Gleichung (14) die Kräfte liefert, wenn bei der Differentiation die Entropie S konstant gehalten wird. U ist deshalb auch das adiabatische (isentropische) thermodynamische Potential genannt worden (Gibbs).

[2]) Oder Bewegungsgröße (= Masse . Geschwindigkeit) seiner einzelnen Teile.

die Volumenänderungen bedingt werden, können dort gar nicht auftreten, und so kommt auch der Betrag, der mit der Ausdehnung der Körper zusammenhängt, in den dortigen Ausdrücken gar nicht vor. Wollen wir also auch die bei Änderung des Volumens auftretenden Kräfte und die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur aus der freien Energie ablesen können, so müssen wir durch Einbeziehen dieses Betrages die Energie modifizieren. Dies erfordert von neuem ein näheres Eingehen auf den Aufbau des Körpers aus seinen Elementen, den Atomen.

Abweichungen vom Hookeschen Gesetz. Bisher hatten wir mit Bezug auf die Forderung, daß das Volumen des Körpers bei allen Temperaturen dasselbe sei, angenommen, daß die Ruhelage der schwingenden Moleküle und Atome immer erhalten bleibe, auch wenn die Amplituden der Schwingungen größere und größere Werte annehmen. Jetzt müssen wir, um uns von der Ausdehnung des Körpers bei Temperaturerhöhung Rechenschaft zu geben, annehmen, daß infolge der Temperaturänderungen Verlagerungen der Gleichgewichtslagen eintreten. Das muß natürlich durch den inneren Mechanismus geschehen, d. h. durch dieselben Kräfte zwischen den Atomen, die sie in der Ruhelage zu halten suchen und die Schwingungen um diese Ruhelagen veranlassen. Rein elastische Kräfte, deren Größe proportional der Entfernung des Moleküls von der Ruhelage unabhängig vom Vorzeichen ist, können nun bei noch so großen Ausschwingungen nicht zu einer Änderung der Ruhelage führen. Vielmehr müssen wir, wie Debye nachweist, annehmen, daß die rücktreibenden Kräfte kleiner sind, wenn sich die Atome in der einen Richtung bewegen, als in der entgegengesetzten. Es kann sich hierbei natürlich nicht um absolute Richtungen im Raume handeln, sondern nur um die Richtung eines Atoms auf ein anderes zu, oder von ihm fort. Denn ein Atom wird ja nur infolge der Kraftwirkung der umliegenden Atome in seiner Ruhelage gehalten. Zwischen den Atomen wird also eine Kraft wirksam sein, die sich stärker einer Annäherung als einer Entfernung der Atome widersetzt. Mit anderen Worten: ein fester Körper sträubt sich mehr gegen eine Kompression als gegen eine Dilatation. Auf den ersten Augenblick scheint diese Annahme im Widerspruch mit der Erfahrung zu stehen. Denn das bekannte Hookesche Gesetz sagt aus, daß die absolute Größe

der relativen Deformation proportional der sie hervorrufenden Kraft und unabhängig vom Zeichenwechsel der deformierenden Kraft sei. Und dieses Hookesche Gesetz, von dem bei der Bestimmung der elastischen Eigenschaften eines Körpers so häufig Gebrauch gemacht wird, hat bisher, allerdings nur in gewissen Grenzen, experimentell immer gut bestätigt werden können. Bei stärkeren relativen Deformationen hat man indessen in der Tat Abweichungen stets in dem Sinn beobachten können, wie es die eben angestellte Überlegung über die Möglichkeit der Ausdehnung fordert. Es nimmt bei Substanzen mit positiver thermischer Ausdehnung die Kompressibilität mit wachsendem Druck stets ab. Debye nennt auf Grund dieser Vorstellungen die thermische Ausdehnung eines Körpers einen direkten Beweis für die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz. Unmittelbar ergibt sich übrigens aus diesen Betrachtungen der Schluß, der mehrfach experimentell bestätigt werden konnte, daß bei sehr tiefen Temperaturen von den Abweichungen vom Hookeschen Gesetz wenig zu merken und die Ausdehnung klein sein muß, da die Elongationen bei den Atomschwingungen sehr klein sind gegen die Entfernungen der Atome voneinander.

Behandlung unsymmetrischer Schwingungen. Diese Eigenart der Kräfte, diese Abhängigkeit der Deformationsgröße vom Vorzeichen ist nun weiter Veranlassung dazu, daß die Schwingungen unsymmetrisch werden. Und auf diese unsymmetrischen Schwingungen werden wir nicht mehr die Formeln für die Energieverteilung anwenden können, die Planck für die symmetrischen Oszillatorschwingungen abgeleitet hat. Es hat also den Anschein, als ob die bisherige Idealisierung, den Körper von konstantem Volumen anzunehmen, zu einer fehlerhaften Energieberechnung führen muß, daher äußerst verhängnisvoll ist. Das ist nun glücklicherweise indessen nicht der Fall. Debye hat gezeigt, daß man in guter Annäherung doch von den Planckschen Formeln für symmetrische Schwingungen im Falle des ausdehnungsfähigen Körpers mit unsymmetrischen Schwingungen seiner Atome Gebrauch machen darf. Man muß nur, statt mit unsymmetrischen Schwingungen zu rechnen, der Betrachtung eine neue symmetrische Gleichgewichtslage zugrunde legen, die von der ursprünglichen bei der absoluten Temperatur 0° um einen mittleren Betrag abweicht. Dieser Betrag hängt ab von

der Temperatur und beeinflußt seinerseits die Schwingungszahl in geringem Grad. In den Ausdruck der Energie müssen wir also außer den Energiebeträgen, die auf die freien symmetrischen Schwingungen kommen, noch einen Betrag aufnehmen, der die potentielle Energie infolge der Abweichung der neuen Gleichgewichtslage von der ursprünglichen darstellt. Um diesen Betrag zu berechnen, denken wir uns den Körper bei 0° (abs. Skale) durch äußere Kräfte auf dasjenige Volumen gedehnt, das er infolge seines thermischen Ausdehnungsvermögens bei der Temperatur T wirklich einnimmt. Es sei das das Volumen $V_0 + \varDelta$, wenn V_0 das Volumen bei 0° ohne Wirkung äußerer Kräfte bedeutet. Ist $\varkappa_0$ die Kompressibilität, d. i. das Verhältnis der relativen Dichtezunahme zur Druckzunahme, bei 0°, so wird die potentielle Energie, die infolge der Volumvergrößerung $\varDelta$, also der relativen Dichteabnahme $\varDelta / V$ durch die Kraft P im Körper aufgespeichert wird, gleich sein

$$\int_0^{\varDelta} P\, d\varDelta = \frac{\varDelta^2}{2\varkappa_0 V_0} \qquad \left(\text{denn } \varkappa_0 = \frac{\varDelta}{V_0}\frac{1}{P}\right).$$

Indem Debye diesen Betrag in dem Ausdruck für die Energie des Körpers berücksichtigt und von den beiden Beziehungen 17 und 18 Gebrauch macht, erhält er für die freie Energie des Körpers den Wert:

$$H = \frac{\varDelta^2}{2\varkappa_0 V_0} + 9 N_0 k T \left(\frac{T}{\Theta_1}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_1}{T}} x^2 \log(1 - e^{-x})\, dx \ . \quad (19)$$

Hierin ist $\Theta_1 = \beta \nu_1$ und ν_1 bedeutet die für die Temperatur T geltende Grenzschwingungszahl, für die in erster Annäherung geschrieben werden kann:

$$\nu_1 = \nu \left(1 - a \frac{\varDelta}{V_0} + \frac{b}{2} \frac{\varDelta^2}{V^2}\right).$$

Durch diese Gleichung ist ν_1 auf die Grenzschwingungszahl ν bei der Temperatur $T = 0$, und die Zahlenfaktoren a und b zurückgeführt.

Wir begehen bei dieser Rechnung insofern einen kleinen Fehler, als wir ein gleichmäßiges elastisches Verhalten des Körpers nach allen Richtungen hin annehmen. Die so gewonnene freie Energie wird uns also nicht völlig richtigen Aufschluß geben können über alle möglichen Zustandsänderungen des festen Körpers. Zur

Bestimmung des vollständigen Zustandes des Körpers gehört die Angabe von mehr Variablen als von denen (Volumen und Temperatur), die wir bis jetzt eingeführt haben. Wir wollen aber von der Berücksichtigung der anderen, den Zustand des Körpers definierenden unabhängigen Variablen absehen und nur auf die Unvollkommenheit des Ausdruckes in der Beziehung hinweisen. Wie Debye und nach ihm Ortvay gezeigt haben, gelingt es wirklich, noch weitere Variablen in die freie Energie einzuführen, durch welche verschiedenen elastischen Eigenschaften des Körpers Rechnung getragen wird. Es ist nicht leicht, in dieser Richtung noch viel weiter zu kommen.

Thermische Ausdehnung fester Körper. Aus dem Ausdruck der freien Energie wollen wir nun einige Beziehungen ableiten, die zwischen den Zustandsvariablen bestehen müssen. Die erste der Gleichungen (16) gibt uns den Ausdruck der Entropie des Körpers, und Gleichung (15) kann uns dann den Wert der Energie liefern. Wie wir erwarten müssen, stimmt dieser Wert in bezug auf seine Temperaturabhängigkeit sehr nahe überein mit dem, den wir in den vorigen Abschnitten als Resultat der Theorie von Debye angeführt haben. (Der Unterschied besteht in der Abhängigkeit der Schwingungszahl ν von der Temperatur, die nur gering ist.) Es werden daher auch die Formeln der spezifischen Wärmen nach dieser strengeren Theorie nur unwesentlich verändert.

Differenzieren wir die Funktion H nach der Variablen Δ, der zweiten der Gleichungen (16) entsprechend, so erhalten wir den Druck, der die Änderung des Volumens hervorruft, also eine Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur, in welche die Kompressibilität und die Variable Δ selbst eingeht, sozusagen die Zustandsgleichung des festen Körpers. Setzen wir den Druck oder also $\frac{\partial H}{\partial \Delta}$ gleich Null, so bleibt eine Gleichung übrig, welche uns die thermische Volumendehnung, d. i. $\frac{\Delta}{V_0}$, als Funktion der Temperatur berechnen läßt. In erster Annäherung findet man bis auf den Faktor $\frac{a \varkappa_0}{V_0}$ für $\frac{\Delta}{V_0}$ denselben Ausdruck, der sich für die Energie U ergibt; es wird:

$$\frac{\Delta}{V_0} = \frac{a \varkappa_0}{V_0} U \quad \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

Es muß somit der Ausdehnungskoeffizient α (d. i. die Änderung der Größe Δ/V_0 mit der Temperatur pro 1°) proportional der spezifischen Wärme sein, oder:

$$\alpha = \frac{d}{dT}\frac{\Delta}{V_0} = \frac{d}{dT}\frac{a\varkappa_0}{V_0}U = \frac{a\varkappa_0}{V_0}C_v,$$

eine Beziehung, die von Grüneisen[1]) schon auf anderem Wege gefunden war. Das ist natürlich ein höchst interessantes Ergebnis: Auch der Ausdehnungskoeffizient nimmt bei abnehmender Temperatur nach den früher für die spezifische Wärme angegebenen Formeln ab, bei sehr tiefen Temperaturen proportional der dritten Potenz der Temperatur. Die Proportionalität zwischen spezifischer Wärme und Ausdehnung ist vielfach bestätigt worden. Aus der Art der Ableitung wird man übrigens leicht ersehen — es sei indessen darauf besonders hingewiesen —, daß dieses Resultat unabhängig von der Quantentheorie besteht; eine Folge der Quantenhypothese ist nur die Art der Temperaturabhängigkeit von spezifischer Wärme und Ausdehnung.

Debye konnte aus seinen Gleichungen und aus der erweiterten Theorie auch einige Schlüsse auf die Änderung der elastischen Konstanten (Kompressibilität, Kirchhoffsche elastische Konstanten) ziehen. Allem Anschein nach kann der Unterschied zwischen der Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt und der bei gewöhnlicher Temperatur nicht groß sein, nicht mehr als einige Prozente des Gesamtbetrages. Auch das konnte durch die Erfahrung bestätigt werden. Es ist das von besonderer Wichtigkeit deswegen, weil diese geringe Temperaturabhängigkeit im Widerspruch steht zu den sogenannten Agglomerationshypothesen, die die Quantentheorie ersetzen sollten. Die Agglomerationshypothesen [in neuester Zeit von Benedicks[2]) wieder aufgenommen] laufen darauf hinaus: es sollen sich infolge der abnehmenden Temperatur mehr und mehr Moleküle zu festen Komplexen zusammenschließen, wodurch die Gesamtzahl der Freiheitsgrade der N Moleküle verringert werde; dem würde eine Abnahme der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur, wie sie beobachtet wurde, entsprechen, und die Ablehnung des statistischen

---

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 401 (1908).
[2]) C. Benedicks, Ann. d. Phys. **42**, 133 (1913).

Satzes wäre nicht notwendig. Mit einer solchen Komplexbildung (Agglomeration) ist aber offenbar die nachgewiesene angenäherte Unabhängigkeit der Kompressibilität von der Temperatur unvereinbar.

Veränderlichkeit der Schwingungszahl ν. Es reizt nun sehr, der Frage ein wenig nachzugehen: welcher Art sind die Atomkräfte, die für den Wert der Schwingungszahl ν verantwortlich gemacht werden müssen? Darüber kann die Debyesche Theorie selbstverständlich nichts aussagen. Es ist ja gerade der große Vorzug dieser Theorie, daß sie ohne bestimmte Hypothese über die Atomkräfte die freie Energie und die Zustandsgleichung des festen Körpers gewann. Auf diese Frage ist nun Grüneisen[1]) bereits lange, bevor Debye seine soeben skizzierten Betrachtungen mitteilte, eingegangen, wobei er von einem ganz bestimmten Ansatz für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte Gebrauch machte. Grüneisen beabsichtigte, die thermischen und elastischen Eigenschaften des einatomigen festen Körpers bis in ihren eigentlichen Ursprung zu verfolgen, d. h. eine Zustandsgleichung abzuleiten, in der außer Temperatur, Druck und Volumen nur noch charakteristische Größen des Atoms selbst vorkommen. Bei diesen Untersuchungen, die ihn unter anderem auf die Proportionalität zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme führten, gelang es Grüneisen, sowohl die Schwingungszahl ν der Einsteinschen Theorie (bzw. die Grenzschwingungszahl der Debyeschen Theorie) durch Atomkonstanten auszudrücken, als auch über die Veränderlichkeit des ν durch Heranziehung von Erfahrungstatsachen einige Aufschlüsse zu gewinnen. Sehen wir uns im Hinblick auf die Wichtigkeit der Ergebnisse für das ν der Quantentheorie auch seine Überlegungen etwas näher an!

In ähnlicher Weise wie Debye trennt Grüneisen die Gesamtenergie der Atome in Schwingungsenergie um Schwingungsmittelpunkte, deren Lagen von Zustandsvariablen des Körpers (z. B. Temperatur und Druck) abhängen, und in die potentielle Energie der in den Schwingungsmittelpunkten ruhend gedachten Atome, die dadurch zustande kommt, daß diese Mittelpunkte von

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39, 257 (1912) (Zusammenfassung seiner zum Teil schon früher veröffentlichten Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente); ferner: E. Grüneisen, Molekulartheorie der festen Körper. Solvay-Kongreß 1913 (Brüssel 1913).

der ursprünglichen Ruhelage (bei $T = 0$, $p = 0$) abweichen. Die Größe U_s der Schwingungsenergie wird bei bekanntem ν-Wert der Atome durch die Plancksche Funktion bestimmt. Die potentielle Energie ist eine Funktion des Volumens $= F(V)$. Als solche legt Grüneisen, um in den Atommechanismus tiefer einzudringen, mit gutem Erfolg seinen weiteren Rechnungen den Ansatz zugrunde:

$$F(V) = -\frac{C_1}{V} + \frac{C_2}{V^m} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

mit den positiven Konstanten C_1, C_2, m. Auf diese Form führte ihn die Vorstellung, daß zwischen den Atomen sowohl eine Anziehungskraft als eine Abstoßungskraft wirksam sein muß, die nach hohen Potenzen des reziproken Atomabstandes sich ändern sollen. An Stelle einer der drei Konstanten können wir das Atomvolumen V_0 einführen (worunter hier das Volumen zu verstehen ist, das die Gesamtheit der Atome beim absoluten Nullpunkt und verschwindendem äußeren Druck annehmen). Die Schwingungszahl läßt sich nun leicht aus der Direktionskraft der Atome berechnen, diese aus dem Ansatz für die potentielle Energie. Grüneisen findet dadurch die Beziehung:

$$\nu^2 = z^2 \frac{C_1}{A\, V^{5/3}} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{m-1}$$

worin z ein von Grüneisen näher angegebener Zahlenfaktor und A das Atomgewicht bedeutet. Sofort kann man aus dieser Gleichung den Schluß ablesen:

Die Volumänderung ruft eine Frequenzänderung hervor derart, daß die relativen Änderungen einander proportional sind und der Proportionalitätsfaktor allein durch die Konstante m des Kraftgesetzes bestimmt wird.

Man findet nämlich:

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{3m+2}{6}\,\frac{dV}{V}$$

oder

$$d \log \nu : d \log V = -\frac{3m+2}{6} = -\gamma \quad \ldots \quad (22)$$

Dieser Schluß bietet nicht nur insofern Interesse, als er eine Angabe über die Abhängigkeit der wichtigen Größe ν vom Volumen enthält, die Beziehung liefert uns auch sofort die Zustandsgleichung des festen Körpers. Wir wollen hier die übrigens leichte

Rechnung übergehen und nur angeben, auf welchen Grundlagen sie beruht, und die Zustandsgleichung selbst hinschreiben; unter der einzigen Annahme, daß für die Energie der Schwingungen im festen Körper die Plancksche Energieverteilung gelten muß, und auf Grund der von Debye erwiesenen Möglichkeit der Zerlegung der Atomenergie in potentielle Energie und Energie U_s ungedämpfter (symmetrischer) Schwingungen gilt:

$$\frac{1}{U_s}\left((p+\frac{dF(V)}{dV}\right)V = -d\log v : d\log V,$$

und daher infolge der vorigen Gleichung und der Beziehung (21) für $F(V)$ die Zustandsgleichung des festen Körpers:

$$\left(p+\frac{C_1}{V^2}-m\frac{C_2}{V^{m+1}}\right)V = \frac{3m+2}{6}\cdot U_s.$$

Es ist interessant, konstatieren zu können, daß für die Materialien, für die wir γ berechnen können, sich Werte von gleicher Größenordnung für γ, also auch für m ergeben. Die Bestimmung von γ ist verhältnismäßig einfach durchführbar. Wie man leicht erkennt, wenn man die Gleichung bei konstant gehaltenem V nach der Temperatur differenziert, ist dazu nur die Kenntnis des Spannungskoeffizienten und der Atomwärme bei konstantem Volumen nötig. Dieses Ergebnis für die Werte von γ spricht dafür, daß die Atomkräfte bei allen einatomigen Substanzen denselben Charakter haben, und die individuellen Verschiedenheiten in den Werten von C_1 und C_2 ihren Ausdruck finden müssen.

Die angeführten Beziehungen können nun natürlich dazu benutzt werden, eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten für das Verhalten der Schwingungszahl v bei Änderung der Zustandsgrößen abzuleiten, z. B. über die Abhängigkeit der Schwingungszahl von Druck, Volumen und Temperatur. Wir wollen uns mit diesem Hinweis begnügen, da die Schlußfolgerungen vermutlich doch in der einen oder anderen Richtung modifiziert werden müssen, wenn sich die Annahme des Ausdruckes für $F(V)$ als nicht haltbar erweisen sollte. Manche Schlüsse scheinen freilich auf viel allgemeinere Grundlage gestellt werden zu können, wie schon aus Grüneisens Untersuchungen hervorgeht. Ein einziges Resultat sei indessen angeführt, da es mir von besonderem Interesse zu sein scheint: Für γ findet man, soweit sich das hat prüfen lassen, bei mehratomigen Körpern kleinere Werte als bei einatomigen oder solchen

zweiatomigen Körpern, deren ungefähr gleich schwere Einzelatome wir uns als positive und negative Ionen in den Gitterpunkten des kubischen Raumgitters denken können. (Im Gegensatz zu diesen werden im allgemeinen die ganzen Moleküle eines mehratomigen Kristalles in den Gitterpunkten liegen müssen.) Die Größe γ scheint uns also einen Anhaltspunkt über die Konstitution der Moleküle des festen Körpers geben zu können.

Wärme- und Elektrizitätsleitung. Bevor wir die Betrachtungen über die kinetische Theorie des festen Körpers beschließen, deren charakteristisches Merkmal die Annahme ist, daß die thermischen, elastischen und optischen Erscheinungen durch die Art der den Körper durchziehenden Wellenzüge bestimmt werden, müssen wir noch einen Blick werfen auf das Gebiet, das bisher nicht recht dieser Behandlungsweise zugänglich sich erwiesen hat. Eines der bestechendsten Ergebnisse der älteren Theorie der Wärmebewegung im festen Körper und der daran anknüpfenden Elektronentheorie war die zwanglose Erklärung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes, demzufolge Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung für alle reinen Metalle im selben Verhältnis zueinander stehen. Es ist bisher trotz eifrigen und vielfachen Bemühens nicht gelungen, die Wärmeleitung und die Elektrizitätsleitung der Metalle ungezwungen aus der Theorie der elastischen Schwingungen, zu der die Quantentheorie beim festen Körper geführt hat, so abzuleiten, daß eine Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt worden wäre. Was die Elektrizitätsleitung angeht, so konnte Grüneisen[1]) empirisch den bemerkenswerten Satz aufstellen: Das Verhältnis von elektrischem Widerstand zu absoluter Temperatur wächst im Gebiet tiefer Temperaturen der Atomwärme nahezu proportional. Danach scheint es sicher zu sein, daß auch der elektrische Widerstand merklich durch die elastischen Schwingungen bestimmt wird. Wien[2]) hatte in der Tat schon vorher eine Theorie aufgestellt, die von der Annahme eines solchen Zusammenhanges ausging und die im großen ganzen durch die experimentellen Daten bestätigt wurde. Sowohl die Anzahl der für die Leitfähigkeit verantwortlichen Elektronen, wie ihre Geschwindigkeit sollte unabhängig

[1]) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186 (1913).
[2]) W. Wien, Berl. Ber. 1913, S. 184.

von der Temperatur sein; aber ihre mittlere Weglänge zwischen den Zusammenstößen mit den Atomen sollte bei abnehmender Temperatur zunehmen. Als Grund für die Abhängigkeit der Weglänge konnte gelten der Umstand, daß die Amplituden der Atomschwingungen mit abnehmender Temperatur nach der Theorie der elastischen Schwingungen kleiner werden, die Elektronen also bequemer zwischen den Atomen hindurchfliegen können. Je größer nun die mittlere Weglänge ist, um so kleiner wird der elektrische Widerstand sein, so daß mit dem Zusammenhang der mittleren Weglänge der Elektronen und der Amplitude der Atome auch die Verbindung zwischen elektrischem Widerstand und Schwingungsenergie hergestellt ist.

Leider versagt die Theorie im Gebiet ganz tiefer Temperaturen; die Beobachtungen lassen vermuten, daß der Widerstand in der Nähe des absoluten Nullpunktes der vierten Potenz der Temperatur proportional sei, während die Wiensche Theorie zu einer Proportionalität mit der zweiten Potenz führt. Ferner vermag sie nicht von der experimentell äußerst wahrscheinlich gemachten Beziehung zum Wärmeleitvermögen Rechenschaft zu geben.

Ebenso wie das Elektrizitätsleitvermögen, so hat auch das Wärmeleitvermögen der Metalle bisher nicht mit besonderem Erfolg sich auf Grund der neuen Anschauungen über die Konstitution der Körper behandeln lassen.

Etwas günstiger steht es mit dem Wärmeleitvermögen der Kristalle, mit dem sich Debye[1]) eingehender beschäftigt hat. Die elastischen Wellen, die als Wärmebewegung den festen Körper durchziehen, transportieren Energie (also Wärme) von einer Stelle des Körpers zur anderen. Nur durch die Absorption der Energie der elastischen Schwingungen im Körper läßt sich nun nach Debye erklären, daß die Ausbreitung der Energie im Inneren des Körpers nicht mit unendlich großer Geschwindigkeit stattfindet, sondern einen endlichen Wert hat. Ohne auf die Frage näher einzugehen, was die Ursache für diese Absorption sein wird, definiert Debye eine mittlere freie Weglänge der elastischen Wellen als den reziproken Wert der relativen Abnahme der Strahlungsintensität längs eines kleinen Wegelementes. Dieser mittleren freien Weglänge ist das Wärmeleitvermögen im Körper

---

[1]) P. Debye, Wolfskehl-Vortrag.

proportional. Da nun in einem Kristall bei wachsender Temperatur infolge der zunehmenden Wärmebewegung mehr und mehr Zerstreuung von Wellenenergie auftreten wird, die Weglänge also abnimmt, so muß das Wärmeleitvermögen ebenfalls abnehmen. Bei sehr tiefen Temperaturen wird es sehr groß sein, da keine nennenswerten Unregelmäßigkeiten, die eine Zerstreuung von Energie veranlassen könnten, im Kristall vorhanden sein werden. Bei einem amorphen Körper, einem zweifellos sehr unregelmäßigen Gebilde, wird man viel eher eine Absorption auch bei tiefen Temperaturen anzunehmen geneigt sein. Debye kommt bei der Durchrechnung und Fortführung der angedeuteten Vorstellungen im großen ganzen zu einer Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Viertes Kapitel.

Die Energiequantenhypothese in der kinetischen Theorie der Gase.

Wenn, wie wir gesehen haben, auf die schwingungsfähigen Atome und Moleküle des festen Körpers die Energie der Schwingungen in der von der Quantentheorie geforderten Weise verteilt werden muß, so ist es nur eine weitere Konsequenz, eine analoge Verteilung der Energie immer dann vorzunehmen, wenn man es mit schwingungsfähigen Systemen irgend welcher Art zu tun hat. Die Moleküle eines idealen Gases können nun auch schwingungsähnliche Bewegungen ausführen, auf die wir jetzt die Quantentheorie anwenden wollen.

Die Bewegungen der Moleküle sind in erster Linie translatorischer Art. Infolge der Zusammenstöße ändern die Moleküle sehr häufig ihre Richtung, und diese translatorische Bewegung besteht daher in einem Hin- und Herwandern mit einer mittleren Geschwindigkeit.

Neben der translatorischen Bewegung treten Rotationsbewegungen der Moleküle um verschiedene Achsen im Molekül und Schwingungsbewegungen der Atome gegeneinander im Molekül auf. Die Gesamtenergie des Gases zerfällt, wenn wir von Kraftwirkungen zwischen den Molekülen absehen, daher in die drei Teile kinetischer Energie: translatorischer, rotatorischer

Energie der Moleküle, Schwingungsenergie der Atome im Molekül und in die potentielle Energie der Atome im Molekül.

Spezifische Wärme in der älteren Gastheorie. Die ältere Theorie teilt, wie wir wissen, einem jeden Freiheitsgrad den gleichen Betrag von Energie zu: $\frac{k}{2}T$. Hat man es nur mit translatorischer Energie zu tun, so hat die Gesamtenergie von N Molekülen bei der Temperatur T den Wert $^3/_2 NkT$ oder $^3/_2 nR.T$, wenn R die Gaskonstante und n die Anzahl Grammoleküle ist, die die N Moleküle ausmachen. Die Wärme, die wir dem Grammmolekül zuführen müssen, um bei konstant gehaltenem Volumen die Temperatur um 1° zu erhöhen, ist daher $^3/_2 R$. Dieser Wert ist in der Tat für die Molwärme einatomiger Gase, bei denen zur Berechnung der Molwärme nur die translatorische Energie berücksichtigt werden muß[1]), häufig gefunden worden (z. B. bei Argon und Helium bis zu sehr hohen Temperaturen im Institut von Dorn und in dem von Nernst). Bei mehratomigen Gasen konnte man nicht erwarten, daß von der Energie im Molekül und der Rotationsenergie abgesehen werden darf. Bei zwei sehr fest gekoppelten Atomen in einem zweiatomigen Molekül wird man freilich die Schwingungsbewegung der Atome unberücksichtigt lassen können und auch keine merkliche Energie der Rotation um die Verbindungslinie der Atommittelpunkte als Rotationsachse in

---

[1]) Die Energie der Rotationsbewegung eines Körpers (Moleküls) um eine Achse ist gleich dem halben Produkt des Trägheitsmomentes J in bezug auf die Drehungsachse in das Quadrat der Winkelgeschwindigkeit, d. h.

$$= {}^1/_2 (2\pi\nu)^2 . J,$$

wenn ν die Anzahl Umdrehungen in der Sekunde ist. Sind nun die Moleküle kugelförmig, homogen und vollkommen elastisch, so kann nach einem Satz der Mechanik die Rotationsgeschwindigkeit und damit auch die Rotationsenergie durch die Zusammenstöße nicht verändert werden. Sie kann also, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nicht von der Temperatur abhängig sein und kommt für die Molwärme solcher einatomiger Moleküle gar nicht in Betracht. Selbst wenn die einatomigen Moleküle nicht kugelförmig und die Stöße nicht vollkommen elastische Stöße sind, spielt die Rotationsenergie gegenüber der translatorischen keine wesentliche Rolle für den Wert der Molwärme; denn jedenfalls wird die Rotation nur eine geringe Änderung infolge der Stöße erfahren, wenn die Temperatur steigt, so daß auch die Rotationsenergie bei Temperaturerhöhung nur wenig zunehmen wird, zumal das Trägheitsmoment in bezug auf eine Achse durch den Schwerpunkt bei einatomigen Molekülen sehr klein sein wird.

Rechnung zu ziehen haben. Um zwei dazu senkrechte Achsen können indessen Rotationen mit merklicher Energie auftreten, so daß neben den drei Freiheitsgraden der Translationsbewegung noch zwei der Rotationsbewegung im Molekül vorhanden sind. Dann wird die Gesamtenergie $^5/_2 RT$ pro Mol betragen; als Molwärme folgt daraus für solche zweiatomige Gase $^5/_2 R$, ein Wert, den man z. B. bei Wasserstoff gefunden hat. Unbefriedigend ist es, daß die Annahme zweier neuer Freiheitsgrade infolge der Rotation nicht die einzig mögliche nach der alten Theorie ist, die zu dem Wert $^5/_2 R$ der Molwärme führt. Es wäre z. B. denkbar, daß eine merkliche oder eine mit der Temperatur veränderliche Rotationsenergie nicht vorhanden ist und daß neben den drei Freiheitsgraden der translatorischen Bewegung noch ein Freiheitsgrad infolge der Atomschwingungen im Molekül in Anrechnung zu bringen ist. Auch dann würde die Molwärme $^5/_2 R$ (nicht nur $^4/_2 R$) betragen, da der Erhöhung der inneren kinetischen Energie der Atome eine gleich große der potentiellen Energie parallel gehen muß. Noch viel unzureichender ist die Theorie, wenn es sich um die Molwärmen drei- und mehratomiger Gase handelt; hier ist der Willkür in der Wahl der Freiheitsgrade weiter Spielraum gelassen.

Immerhin hat man die nahe Übereinstimmung der für ein- und zweiatomige Gase berechneten Molwärmen mit den experimentell gefundenen als einen guten Erfolg der Theorie der Gase (bzw. der Statistik) angesehen, wenn man auch den unleugbar in manchen Fällen vorhandenen Abweichungen recht ratlos gegenüberstand. Auch für die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur bei mehratomigen Gasen fand man in der alten Theorie keinen zwingenden Grund.

Wenn wir die Quantenhypothese in die Gastheorie einführen wollen, so tritt uns als erste Frage die entgegen: Was haben wir als Schwingungszahl, von der die Größe der Energiequanten abhängt, anzusehen? Ganz besonders ist es schwer, bei der translatorischen Bewegung der Moleküle eine Größe aufzufinden und zu definieren, die die Rolle der Schwingungszahl übernimmt. Von der Anwendung der Quantenhypothese auf die Energieverteilung in der translatorischen Bewegung wollen wir zunächst aber absehen, weil dazu ein unbedingter Zwang noch nicht vorliegt; einmal nämlich stimmen die bisherigen statistischen Betrachtungen

bei einatomigen Gasen infolge der rein translatorischen Bewegung ihrer Bestandteile noch am ehesten mit der Erfahrung überein, und ferner scheint es nicht notwendig, einen quantenhaften Energieaustausch bei nicht periodischen Vorgängen zu fordern, wenn ein solcher auch bei allen periodischen Vorgängen in gleicher Weise konsequent angenommen werden muß.

Berechnung der Rotationsenergie nach Nernst. Für die beiden anderen Bewegungsarten ist es nicht schwer, eine der Schwingungszahl ν äquivalente Größe anzugeben. Bei den Atomschwingungen im Molekül übernimmt die Atomschwingungszahl die Rolle von ν, wie das schon bei der Behandlung des festen Zustandes angenommen wurde. Und im Falle der Rotation des Moleküls um eine Achse wollen wir versuchsweise — nach Nernst[1]) — die Umdrehungszahl an Stelle der Schwingungszahl ν einführen.

Nach dieser Festsetzung ist es nicht schwer, den Wert der Molekularwärme eines komplizierten mehratomigen Moleküls formal hinzuschreiben, wenn man nur annimmt, daß die kinetische Energie bei der Temperatur T eines Gebildes mit der Schwingungszahl ν gleich der Hälfte der Energie ist, die nach Planck dem Oszillator zuzuschreiben ist, also:

$$1/_2 h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Der Faktor $1/_2$ tritt auf, weil die Oszillatorenenergie aus potentieller und kinetischer besteht. Die Gesamtenergie des Moleküls bei der Temperatur T muß danach gleich sein der Summe von:

1. der mittleren translatorischen Energie: $3/_2 kT$;

2. der mittleren Rotationsenergie um drei Rotationsachsen durch das Molekül mit den Umdrehungszahlen ν_1, ν_2, ν_3:

$$\frac{k}{2}\sum_{1,2,3} \frac{\beta\nu_i}{e^{\frac{\beta\nu_i}{T}} - 1} \qquad \left(\beta = \frac{h}{k}\right);$$

3. der mittleren Schwingungsenergie der Atome gegeneinander im Molekül und der gleich großen potentiellen Energie derselben, d. i. wenn ν_{ij} die Schwingungszahl des $i$ten gegen das $j$te Atom bedeutet:

$$k\sum_{\nu_{ij}} \frac{\beta\nu_{ij}}{e^{\frac{\beta\nu_{ij}}{T}} - 1}.$$

---

[1]) W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. 17, 265 (1911).

Die Molekularwärme des n-atomigen Moleküls ist daher durch die recht komplizierte Funktion der Temperatur dargestellt, die durch Summation der mit N multiplizierten Ausdrücke und Differentiation nach der Temperatur T erhalten wird. Dabei ist noch zu bedenken, daß das ν der Rotationsbewegung ν_i von der Temperatur T abhängen kann, und zwar ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Umdrehungsgeschwindigkeit, also auch ν_i, angenähert proportional ist der Quadratwurzel aus der Temperatur[1]). Die Schwingungszahlen ν_{ij} wird man in erster Annäherung als konstant betrachten dürfen, da die bisherigen Erfahrungen nicht auf eine merkliche Abhängigkeit der Kräfte zwischen den Atomen im Molekül von der Temperatur hinweisen.

Ohne daß wir den komplizierten Ausdruck hier hinzuschreiben brauchen, können wir uns leicht für die wichtigsten Fälle von dem Einfluß der verschiedenen Glieder Rechenschaft geben und uns ein Bild von der Übereinstimmung mit der Erfahrung machen[2]).

a) Einatomiges Gas: Es kommt nur translatorische Energie in Frage; daher hat die Atomwärme bei konstantem Volumen unabhängig von T den Wert $^3/_2 R = 2{,}978$. In Übereinstimmung hiermit wurde für Argon bei Temperaturen bis 2000° experimentell 2,98 gefunden [Pier[3])], für Helium noch bei der Temperatur der flüssigen Luft 2,95 [Scheel und Heuse[4])].

b) Zweiatomiges Gas: α) Starre Moleküle. In diesem Fall treten keine Schwingungen im Molekül auf; von Rotationsbewegungen kommen in Betracht solche um zwei zur Verbindungslinie der Atomzentren senkrechte Achsen mit den Umdrehungszahlen ν_1, ν_2. Die Rotation um die Verbindungslinie wird außer Betracht gelassen werden können, weil, worauf schon hingewiesen war (vgl. die Anmerkung auf S. 54), das Trägheitsmoment um diese

---

[1]) Denn es wird die Rotationsenergie, die durch den Ausdruck $\frac{h\nu}{2}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$ gegeben ist, auch gleich $J/2\,(2\pi\nu)^2$ sein müssen (vgl. die Anmerkung auf S. 54); nehmen wir an, daß das Trägheitsmoment J eine Konstante ist, so finden wir durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke die Abhängigkeit des ν von der Temperatur. Sie geht bei höheren Temperaturen in die Proportionalität zwischen ν^2 und T über.

[2]) Vgl. auch N. Bjerrum, ZS. f. Elektrochem. **17**, 731 (1911).

[3]) M. Pier, ebenda **15**, 536 (1909).

[4]) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473 (1913).

Achse sehr klein sein wird, daher die Rotation unwahrscheinlich hohe Umdrehungszahl zeigen muß, wenn eine merkliche Energie darin aufgespeichert werden soll. Als Molekularwärme haben wir für solche Moleküle anzunehmen:

$$^{3}/_{2}R + \frac{R}{4}\left\{\frac{a}{\sqrt{T}\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}-1\right)} + \frac{a^2}{T\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}-1\right)^2}\,e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}\right\}$$
$$+\frac{R}{4}\left\{\frac{b}{\sqrt{T}\left(e^{\frac{b}{\sqrt{T}}}-1\right)} + \frac{b^2}{T\left(e^{\frac{b}{\sqrt{T}}}-1\right)^2}\,e^{\frac{b}{\sqrt{T}}}\right\}$$

wobei $\beta\nu_1 = a\sqrt{T}$ und $\beta\nu_2 = b\sqrt{T}$ gesetzt worden ist und a und b konstante Größen sind. Die Klammerausdrücke nähern sich mit wachsenden Temperaturen dem Wert 2, so daß bei hohen Temperaturen als Molwärme $^{5}/_{2}R$ zu erwarten ist, der Wert der früheren statistischen Theorie. Je tiefer dagegen die Temperatur ist, um so mehr verschwindet der Einfluß dieser Glieder, so daß bei ganz niedrigen Temperaturen für die Molwärme der zweiatomiger Gase der Wert $^{3}/_{2}R$ der einatomigen Gase sich ergeben muß. In der Tat fand Eucken[1]) für Wasserstoff in der Nähe der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs die Molwärme 2,98, bei der Temperatur des schmelzendes Eises war 4,75, bei 300° C der Wert 5,02 und endlich bei 2000° C der Wert 6,5 gefunden worden; bei etwa 200° wird Wasserstoff den von der früheren Theorie geforderten Wert $^{5}/_{2}R = 4{,}96$ annehmen. Daß bei höheren Temperaturen dieser Wert überschritten wird, deutet auf Lockerung der beiden Wasserstoffatome im Molekül hin. Ein ähnliches Anwachsen der Molekularwärme ist auch bei Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd u. a. bemerkt worden. Ferner konnten Scheel und Heuse[2]) die Andeutung einer Abnahme der Molwärme von Stickstoff und Kohlenoxyd bei Temperaturerniedrigung bis zur Temperatur der flüssigen Luft feststellen. Daß von diesen Gasen erst bei noch viel tieferen Temperaturen eine deutlichere Annäherung an den Zustand der einatomigen Gase erwartet werden kann, zeigte Eucken[3]); es ist zu vermuten, daß die Schwingungszahl (Umdrehungszahl) der Moleküle durch das Produkt von Tempe-

[1]) A. Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141.

[2]) K. Scheel u. W. Heuse, a. a. O.

[3]) A. Eucken, Phys. ZS. 14, 324 (1913).

ratur und Trägheitsmoment des Moleküls um die Rotationsachse in für alle Moleküle gültiger Weise bestimmt wird[1]: Je größer das Trägheitsmoment, um so kleiner wird bei gleicher Temperatur die Umdrehungszahl sein. Der Einfluß der von ν abhängenden Glieder wird aber erst für große Werte von ν/T unerheblich, also bei derselben Temperatur um so eher zu vernachlässigen sein, je kleiner das Trägheitsmoment des Moleküls ist. Ohne Zweifel ist das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls viel kleiner als das der anderen zweiatomigen Gasmoleküle um analoge Achsen; der Abfall der Molwärme wird mithin am ehesten bei Wasserstoff nachweisbar sein.

β) Unstarre Moleküle. Bei Gasen mit unstarren Molekülen müssen die Glieder, die sich auf die Atomschwingungen beziehen, berücksichtigt werden, und wir werden für die Molekularwärme größere Werte als 4,96 erwarten müssen; nur bei sehr niedrigen Temperaturen werden sie unter diesen Betrag heruntergehen können. Dementsprechend zeigt Chlor bei Zimmertemperatur schon den Wert 5,85, bei 1200° C den Wert 7,0. Im äußersten Fall dürfte der Betrag $^7/_2 R$ nicht überschritten werden, solange die Rotation um die Verbindungslinie der Atomzentren nicht merkliche Energiemengen aufnehmen kann.

c) Dreiatomige Gase: Auch bei diesen wird man zwischen den starren und unstarren Molekülen unterscheiden, und bei ersteren neben den Translationsbewegungen die Rotation um drei Achsen mit drei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, bei den letzteren außerdem noch Atomschwingungen in Rechnung ziehen müssen. Als Beispiel der ersten Gruppe kann Wasserdampf angeführt werden mit einer Molekularwärme 5,93, die bei höheren Temperaturen zu viel höheren Werten ansteigt, ein Zeichen dafür, daß auch dieses Molekül bei höheren Temperaturen unstarr ist. Schon bei Zimmertemperatur als unstarr haben wir Kohlensäuremoleküle anzusehen, deren Molwärme bei 0° C 6,80 beträgt.

Mit diesem qualitativ die Theorie bestätigenden Befund darf man sich nun freilich, so befriedigend er erscheint, doch noch nicht zufrieden geben. Erfreulicherweise sind die Euckenschen Beobachtungen an Wasserstoff so zahlreich, daß auch eine quantitative Prüfung möglich wurde, ob der beobachtete Abfall der

[1]) Vgl. Einstein u. Stern, Ann. d. Phys. 40, 551 (1913).

Molekularwärme durch die Theorie bei geeigneter Wahl der Schwingungszahlen wirklich dargestellt werden kann. Dabei hat sich nun leider herausgestellt, daß die Theorie diesem quantitativen Vergleich nicht standhält. Eine genaue Übereinstimmung hatte man freilich von vornherein nicht zu hoffen gewagt; denn es bedeutete zweifellos eine Idealisierung der wirklichen Vorgänge, wenn man annahm, daß alle Wasserstoffmoleküle mit der gleichen Umdrehungsgeschwindigkeit rotieren; in Wirklichkeit wird wohl eine mittlere Geschwindigkeit eine gewisse, vielleicht vorwiegende Rolle spielen, größere und kleinere werden aber auch auftreten, und diese könnten die Art der Temperaturabhängigkeit noch wesentlich komplizieren. Man hätte danach vermuten sollen, daß eine Erweiterung der Formel, ähnlich der durch Nernst und Lindemann für die Atomwärme fester Körper vorgeschlagenen, für die Darstellung von Nutzen sei. Darauf hinzielende Versuche von Eucken zeigten indessen, daß dadurch wenig oder gar nichts gewonnen wurde. Es schienen ihm vielmehr seine Beobachtungen auf eine einzige Rotationsgeschwindigkeit hinzudeuten, die aber bei tiefen Temperaturen weniger stark von der Temperatur abhänge, als wie bisher angenommen werden mußte (vgl. die Anmerkung auf S. 57). Eine geeignete Modifikation fand er dadurch, daß er die Rotationsenergie um das additive Glied $\frac{h\nu}{2}$ vergrößerte, also in Anlehnung an Planck auch eine Nullpunktsenergie der Rotationsbewegung einführte. Es ist eine solche nicht leicht vorstellbar, ebensowenig wie auch die Annahme einer scharf ausgeprägten Rotationsgeschwindigkeit nicht viel Wahrscheinlichkeit beanspruchen kann. Man möchte daher fast vermuten, daß bei der guten Übereinstimmung zwischen der Beobachtung und der diesen Annahmen gerecht werdenden Theorie doch der Zufall etwas mitspielt, und daß die Einführung der Quantenhypothese in die Theorie der Rotationsbewegung in etwas anderer Weise erfolgen muß als dadurch, daß man der Umdrehungszahl die Rolle der Schwingungszahl ν in der Planckschen Formel zuteilt.

Theorie von Bjerrum und Ehrenfest. Auf einem Umweg ist Bjerrum[1]) nun zu einem sehr wertvollen Vorschlag einer Abänderung der Theorie gelangt, dessen Durchführung, wie

[1]) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift S. 90 (1912). (Halle, Knapp.)

Ehrenfest[1]) zeigen konnte, in der Tat zu einer befriedigenden Darstellung der Beobachtungen von Eucken führt, und dessen Ausgangspunkt nachträglich durch schöne Beobachtungen auf ganz anderem Gebiet äußerst sichergestellt werden konnte. Dieser Vorschlag ging dahin: man solle annehmen, daß nicht nur eine, aber auch nicht alle möglichen Rotationsgeschwindigkeiten vorkommen können, sondern gerade die, für welche die Rotationsenergie des Moleküls ein ganzes Vielfaches des halben Energiequantums $h\nu$ von Planck ist, wenn ν die Umdrehungszahl bedeutet. Die möglichen Umdrehungszahlen werden also durch die Beziehung bestimmt:

$$\frac{J}{2}(2\pi\nu)^2 = {}^1/_2\, n h \nu,$$

wenn J das Trägheitsmoment, also $\frac{J}{2}(2\pi\nu)^2$ die Rotationsenergie bedeutet (vgl. Anmerkung auf S. 54) und für n eine ganze Zahl gesetzt werden muß. Ehrenfest hat durch eine statistische Betrachtung berechnet, in welcher Weise die Energie auf die Moleküle zu verteilen ist, um den wahrscheinlichsten Zustand unter dieser Annahme zu erhalten. Ein Verfahren, welches im allgemeinen an das sich anlehnt, das Planck bei Ableitung seines Energieverteilungsgesetzes eingeschlagen hat, führte Ehrenfest weiter auf die Beziehung zwischen der gesamten Rotationsenergie aller Moleküle und der Temperatur. Und die Differentiation dieser Energie nach der Temperatur ergab die Molwärme, die der Rotationsbewegung entspricht. Wenn man zwei Rotationsachsen berücksichtigen muß und die Trägheitsmomente um die beiden Achsen gleich gesetzt werden dürfen, so findet man an Stelle des oben unter b) angeführten Klammerausdruckes für die Molekularwärme der Rotationsbewegung:

$$2R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \log Q(\sigma)$$

worin

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 JkT}$$

und

$$Q(\sigma) = 1 + e^{-\sigma} + e^{-4\sigma} + e^{-9\sigma} + \cdots$$

bedeutet.

Für das Trägheitsmoment J von Wasserstoff findet Ehrenfest, wenn er die Konstante σT so wählt, daß die Eukenschen

[1]) P. Ehrenfest, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 451 (1913).

Beobachtungen möglichst gut wiedergegeben werden, die Zahl $0{,}7 \cdot 10^{-40}$. Die Übereinstimmung dieser Theorie mit den Beobachtungen ist recht befriedigend.

Der Vorschlag von Bjerrum, die Quantenhypothese dadurch einzuführen, daß man den Molekülen die Eigenschaft zuschreiben solle, nur gewisse Rotationsgeschwindigkeiten als stabile Bewegungsart annehmen zu können, mag zweifellos kühn erscheinen, wenn keine Beobachtungen auf solche ausgesuchte Rotationen hindeuten. Nun ist letzteres aber in der Tat der Fall. Wenn das Molekül selbst oder Teile des Moleküls elektrisch geladen sind, so müssen sich die Rotationen des Moleküls optisch bemerkbar machen, ähnlich wie die linearen Schwingungen elektrischer Ladungen. Die Moleküle werden eine besonders starke Absorption für die Wellenlänge zeigen, deren Schwingungszahl mit der Rotationszahl zusammenfällt. Man wird also auf Grund der Annahme von Bjerrum erwarten müssen, daß das Absorptionsspektrum eines Gases mit rotierenden Molekülen eine Reihe diskreter Absorptionslinien zeigen wird. Bei Wasserstoff, dessen Atome anscheinend nicht elektrisch geladen sind, ist dieser Charakter des Absorptionsspektrums nicht nachweisbar. Wohl aber können die zahlreichen Untersuchungen des Absorptionsspektrums von Wasserdampf als ausgezeichnetes Kriterium für die Möglichkeit der Theorie von Bjerrum gelten. In der Tat fügen sich die Beobachtungen der Absorption von Wasserdampf geradezu glänzend in diese Theorie ein. Die auf direktem [von Rubens und Aschkinass[1])] und indirektem Wege [E. v. Bahr[2])] gefundenen Absorptionslinien im Ultrarot lassen sich in zwei Gruppen teilen, deren jede durch die Formel

$$\nu = \frac{n h}{(2\pi)^2 J}$$

dargestellt werden kann, wenn n der Reihe nach die Werte der ganzen Zahlen 1, 2, ... annimmt; für die eine Gruppe hat man J, das Trägheitsmoment gleich $0{,}96 \cdot 10^{-40}$ einzusetzen, für die andere gleich $2{,}21 \cdot 10^{-40}$[3]). Daß zwei solche Gruppen auftreten, ist durchaus nicht unplausibel; denn das bedeutet nur, daß das

---

[1]) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64**, 584 (1898); H. Rubens, Berl. Ber., S. 513 (1913).

[2]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731 (1913).

[3]) A. Eucken, ebenda, S. 1159 (1913).

Wasserdampfmolekül in zwei zueinander senkrechten Richtungen sehr verschiedene Ausdehnung und daher in bezug auf Achsen in diesen Richtungen sehr verschiedene Trägheitsmomente besitzt. Sogar das Verhältnis der Trägheitsmomente, wie es hier errechnet worden ist, ist nicht unwahrscheinlich: es wird durch andere Überlegungen bestätigt. Es scheint also in der Tat die Annahme ganz bestimmter ausgeprägter Rotationsgeschwindigkeiten und damit der Vorschlag von Bjerrum durchaus berechtigt zu sein. Die Bestätigung der Theorie durch die Erfahrung ist so überraschend gut, daß ich mir nicht versagen kann, die beobachteten und nach der obigen Formel berechneten Werte hier [nach Eucken[1])] nebeneinander zu stellen.

Was die indirekten Bestimmungen durch E. v. Bahr betrifft, so konnten diese aus ihren Absorptionsmessungen in dem Wellenlängengebiet zwischen 5,02 und 7,49 μ mit Hilfe einer Methode abgeleitet werden, die ebenfalls Bjerrum angegeben hat. Sie gründete sich auf folgende Überlegung, die eigentlich den Ausgangspunkt zu der Annahme diskontinuierlicher Rotationszahlen bildete.

Es war mitgeteilt worden, daß mit wachsender Temperatur bei den zwei- und mehratomigen Gasen eine Zunahme der Molekularwärme beobachtet worden war. Und dieses Anwachsen haben wir durch das Auftreten von Schwingungen im Molekül erklärt. Sobald die Atome im Molekül elektrisch geladen sind, müssen auch diese Schwingungen sich optisch durch besonders starke Absorptionsbanden in denjenigen Wellenlängenbereichen bemerkbar machen, welche den Eigenschwingungszahlen der Atome entsprechen. Umgekehrt müssen also die Molwärmen der zweiatomigen Gase bei höheren Temperaturen sich durch die obigen Formeln darstellen lassen, wenn man der Schwingungszahl den Wert gibt, der dem Gebiet maximaler Absorption zukommt. Die Durchrechnung einiger Beispiele bewies die Richtigkeit dieser Überlegung.

Bjerrum legte sich nun die Frage vor: Was wird geschehen, wenn das Molekül, in dem die Atome mit der Eigenschwingungszahl ν_0 um ihre Ruhelagen schwingen, als Ganzes noch eine Rotationsbewegung mit der Umlaufszahl ν_1 um eine Achse ausführt, wie wird durch diese Superposition der beiden Bewegungen

---

[1]) A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1159 (1913).

die optische Beobachtung verändert? Neben der Absorptionslinie mit der Schwingungszahl ν_0 werden zwei Nachbarlinien auftreten müssen mit den Schwingungszahlen $\nu_0 + \nu_1$ und $\nu_0 - \nu_1$, die unter Umständen selbst optisch nachweisbar sein müssen. Zeigen die Moleküle nicht alle die gleiche Rotationsgeschwindigkeit, so wird man eine ganze Reihe von Absorptionslinien bzw. ein ausgedehntes Band nachweisen können; scharfe Absorptionslinien nur dann, wenn nur gewisse Rotationszahlen vorkommen. Nun war schon mehrfach wahrscheinlich gemacht worden, daß das Absorptionsspektrum der Dämpfe aus einer großen Zahl diskreter Linien bestehe, so daß Bjerrum sich zu der Annahme der Stabilität nur gewisser Rotationsgeschwindigkeiten berechtigt glaubte. Eva v. Bahr untersuchte sehr sorgfältig im Bereich von 5,0 bis 7,5 μ das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes und fand in glänzender Bestätigung der Theorie eine große Anzahl scharfer Absorptionslinien. Den Schwingungen der Atome im Molekül kommt allem Anschein nach die Absorption in der Wellenlänge 6,26 μ zu, da an dieser Stelle des Spektrums ein ausgesprochenes Maximum sich befindet. Auf der einen Seite dieser Absorptionslinie bis zur Wellenlänge 5,0 μ konnte E. v. Bahr 21 scharfe Linien nachweisen, deren Schwingungszahlen N_1 nach Bjerrum die Rotationszahlen

$$\nu_{n_1} = \nu_0 - N_1$$

berechnen lassen; auf der anderen Seite bis zur Wellenlänge 7,5 μ gelang es, 16 Linien aufzufinden, aus deren Schwingungszahlen N_2 sich die Rotationszahlen

$$\nu_{n_2} = N_2 - \nu_0$$

ergaben. In der Tabelle 3 sind in Spalte 2 als indirekt beobachtete Absorptionsbanden die aufgenommen, deren Wellenlängen λ zu diesen ν_{n_1}, ν_{n_2} gehören ($\lambda = c/\nu$). In Spalte 1 stehen die direkten Beobachtungen von Rubens und Aschkinass und in Spalte 3 bzw. 4 Werte, die aus den Formeln:

$$\nu' = n \frac{h}{(2\pi)^2 J'}$$

bzw.

$$\nu'' = n \frac{h}{(2\pi)^2 J''}$$

mit $J' = 0,96 \cdot 10^{-40}$ und $J'' = 2,21 \cdot 10^{-40}$ sich berechnen lassen, wenn für n die Reihe der ganzen Zahlen von 1 bis 16 eingesetzt wird.

Tabelle 3.

Ultrarote Absorptionsbanden des Wasserdampfes.

λ (beobachtet) in μ		λ (berechnet) in μ	
direkt	indirekt	1. Serie ($J = 0{,}96 \, . \, 10^{-40}$)	2. Serie ($J = 2{,}21 \, . \, 10^{-40}$)
10,9	—	10,8	—
11,6	—	11,6	—
12,4	—	12,4	—
13,4	—	13,3	—
14,3	—	14,4	—
15,7	—	15,8	—
17,5	—	17,3	—
—	—	19,3	—
—	—	21,6	—
—	25	24,8	25,0
—	27	—	26,7
—	28	28,9	28,5
—	30	—	30,7
—	33	34,7	33,3
—	36	—	36,5
—	39	—	40,0
—	42	43,3	—
—	45	—	44,5
50	47—50	—	50,0
ca. 58	54—56	57,8	57,2
66—67	64—69	—	66,6
78—80	79—81	—	80,0
—	91—92	87	—
ca. 103	109	—	100
—	124—128	—	150
—	170—172	173	—
—	240—250	—	200
—	385—398	—	400

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die optischen Beobachtungen am Wasserdampf einerseits und die Beobachtungen der Atomwärme des Wasserstoffs andererseits die Theorie von Bjerrum und von Ehrenfest auf das schönste bestätigen, so daß wohl die von diesen Forschern vorgeschlagene Methode der Einführung der Quantenhypothese in die Theorie der rotatorischen Bewegungen der von Nernst und Lindemann empfohlenen vorgezogen werden muß.

Anwendung der Quantentheorie auf die translatorische Bewegung. Zum Schlusse dieses Kapitels müssen wir nun zu der bisher außer acht gelassenen Frage Stellung nehmen, ob es zweckmäßig oder gar notwendig erscheint, auch auf die translatorische Bewegung der Gasmoleküle die Quantentheorie in irgend einer Weise auszudehnen.

Den Energieaustausch bei der hin und her gehenden Bewegung der Moleküle von vornherein ebenso wie bei der periodischen Bewegung quantenmäßig aufzufassen, dazu liegt zunächst ein direkter Anlaß noch nicht vor[1]). Daß aber eine Beziehung zwischen der Quantentheorie und der Theorie der einatomigen Gase vorhanden sein muß, das anzunehmen, zwingt uns die Grundlage der ganzen Quantenhypothese. Planck forderte — und das bildete den Ausgangspunkt der Ableitung seines Strahlungsgesetzes —, daß die Entropie eines jeden Systems einen ganz bestimmten Wert haben muß, daß also die in der Thermodynamik bisher unbestimmt gelassene additive Entropiekonstante berechenbar ist. Die Forderung eines bestimmten Entropiewertes fällt aber zusammen mit der eines ganz bestimmten Wahrscheinlichkeitswertes des Zustandes, in dem sich das System befindet; denn zwischen der Entropie S und der Wahrscheinlichkeit W besteht die Beziehung (s. S. 5)

$$S = k \log W.$$

Der Zustand eines idealen Gases wird nun angegeben durch die Orts- und Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle. Es mag z. B. N_1 Moleküle geben, deren Ortskoordinaten zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen und denen eine Geschwindigkeit zukommt mit Komponenten zwischen v_x und $v_x + dv_x$, v_y und $v_y + dv_y$, v_z und $v_z + dv_z$; es fallen, wie wir sagen wollen, N_1 Moleküle in das Elementargebiet $dx\,dy\,dz\,dv_x\,dv_y\,dv_z$ des sechs-

[1]) Man wird infolge des Bestrebens, das Naturgeschehen einheitlich darzustellen, doch das Bedürfnis empfinden, auch in der Theorie der translatorischen Bewegung, also der Theorie der einatomigen Gase, sich von jenem unzuverlässigen statistischen Satz der gleichmäßigen Energieverteilung frei zu machen. Das kann man aber nur, wie im ersten Kapitel ausgeführt wurde, wenn man Energiequanten von ganz bestimmter Größe eine wesentliche Rolle bei dem Energieaustausch in nicht periodischer Bewegung zuschreibt.

dimensionalen Raumes an der Stelle x, y, z, v_x, v_y, v_z. N_2 Moleküle mögen in das Nachbargebiet von gleicher Größe fallen, N_3 in ein drittes usf. Durch diese Angaben definieren wir den augenblicklichen Zustand des Gases, ebenso wie wir früher den Zustand des Oszillatorensystems durch Angabe der Verteilung der Oszillatoren auf die Energieelemente 0 bis ε, ε bis 2ε, 2ε bis 3ε usw. definierten. Alle Elementargebiete $dx\,dy\,dz\,dv_x\,dv_y\,dv_z$ sind von vornherein für die Lage der Moleküle von gleicher Wahrscheinlichkeit, d. h. sie können mit gleicher Wahrscheinlichkeit gleich viel Moleküle fassen. Die willkürlich angegebene Verteilung: $N_1, N_2, \ldots$ in die verschiedenen Elementargebiete, wird sich infolge der Zusammenstöße im Laufe der Zeit verändern. Wir nennen die Verteilung stationär, wenn nur eine Auswechselung der Moleküle in den Elementargebieten auftritt, aber keine Veränderung der Anzahlen, die in die einzelnen Gebiete fallen. Es treten dann in jedem Zeitintervall gleich viel Moleküle ein als aus. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Zustandes bei der angegebenen Verteilung ist nach der früher gegebenen Definition gleich der Anzahl der möglichen Komplexionen, also

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_r!} \quad (N = N_1 + N_2 + \cdots + N_r).$$

Dies gilt zunächst aber nur für gleichartige Gebilde, also auch nur für Gase mit gleichartigen Molekülen von der Masse m. Haben wir ein Gas aus zweierlei Molekülen mit den Massen m_1 und m_2, so müssen wir daran denken, daß die Summe der Bewegungsgrößen bei den Zusammenstößen konstant bleibt (nach einem bekannten Satz der Mechanik). Dann hat offenbar das Elementargebiet $dx\,dy\,dz\,dv_x\,dv_y\,dv_z$ einen verschiedenen Wahrscheinlichkeitswert für die beiden Molekülarten. An dem Ort x, y, z, v_x, v_y, v_z des Raumes wird das Elementargebiet $dx\,dy\,dz$ $dv_x\,dv_y\,dv_z$ nicht ebensoviel von den Molekülen mit der Masse m_1 mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufnehmen können als von den Molekülen mit der Masse m_2. Wir müssen vielmehr als Größe der Wahrscheinlichkeitselemente annehmen: $m_1\,dx_1\,dy_1\,dz_1\,dv_{x_1}\,dv_{y_1}\,dv_{z_1}$ $= m_2\,dx_2\,dy_2\,dz_2\,dv_{x_2}\,dv_{y_2}\,dv_{z_2}$, d. h. die Geschwindigkeitsgrenzen oder die Grenzen der Ortskoordinaten für die verschiedenen Massen sind verschieden groß zu wählen, um gleich große Wahrscheinlichkeitselemente für die verschiedenen Massen zu erhalten.

Die Zahl W, die uns die Wahrscheinlichkeit des Zustandes angibt, hängt offenbar (wie auch im ersten Kapitel betont wurde) von der absoluten Größe des der Verteilung zugrunde gelegten Elementargebietes ab und die Forderung des bestimmten Entropiewertes, des bestimmten Wahrscheinlichkeitswertes, fällt zusammen mit der Forderung, daß auch für das Gas eine bestimmte Größe des Elementargebietes eine besondere Rolle spielen muß. Das Elementargebiet, dessen Größe uns zunächst noch nicht bekannt, sei:

$$g = \int m^3 \, dx \, dy \, dz \, v_x v_y v_z,$$

ein Integral, welches über dieses Gebiet zu erstrecken ist und aus den beliebig kleinen Elementen $m^3 \, dx \, dy \, dz \, dv_x \, dv_y \, dv_z$ zu einem endlichen Wert zusammengesetzt ist. Wie in der Strahlungstheorie tritt also hier, trotzdem man es bei den Molekülbewegungen nicht mit periodischen Vorgängen zu tun hat, wiederum eine Größe von endlichem Wert auf, ohne daß wir dafür einen inneren Grund anzugeben vermöchten. Wiederum erhebt sich die Frage: Welche physikalische Bedeutung kommt dem Elementargebiet zu? Besteht ein Zusammenhang mit dem h der Strahlungstheorie? Ist das g eine universelle Größe, oder hat g etwas mit der Beschaffenheit der Gasmoleküle zu tun? Wie wir das Auftreten der endlichen Energieelemente $h\nu$ aus ganz bestimmten Oszillatoreigenschaften heraus zu erklären versuchten, wird man bemüht sein, auch hier wiederum in der Beschaffenheit der Materie, vielleicht in der Ausdehnung der Moleküle, in der Art der zwischen ihnen wirkenden Kräfte eine innere Begründung für das Hervortreten der endlichen Gebiete g zu suchen.

Soviel steht fest, daß als Konsequenz der Planckschen Forderung, aus der die Quantenhypothese entsprang, bei der Betrachtung des idealen Gaszustandes von nun an von gewissen endlichen Elementargebieten ausgegangen werden muß und daß insofern eine Beziehung zwischen der Gastheorie und der Quantentheorie besteht.

Berechnung des Elementargebietes g. Von großem Wert ist es, daß wir die Größe g für manche Gase berechnen können. Aus dem Nernstschen Wärmetheorem folgt, daß man bei Kenntnis der spezifischen Wärme eines chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers den Entropiewert angeben kann. Da wir nun ein Gas uns reversibel in den festen oder flüssigen

Zustand überführbar denken können, so muß sich auch für den gasförmigen Zustand einer Substanz die Entropie absolut[1]) berechnen lassen, sobald uns die Daten zur Bestimmung der Entropie des festen oder flüssigen Zustandes der Substanz zur Verfügung stehen. Dieser Entropiewert S_1 muß dem Wert gleich sein, den die Thermodynamik für die Entropie eines Gases liefert:

$$S_2 = C_v \log T + R \log V + a$$

mit der bekannten Bedeutung der Größen C_v, T, R, V und mit der Konstanten a. Diese Konstante a, die man als „chemische Konstante" von Nernst bezeichnet, muß also einen ganz bestimmten berechenbaren Wert besitzen. (In der Praxis gelingt die Bestimmung von a auf Grund dieser Anschauungen in der Tat durch die Messung der Dampfspannung bei hinreichend tiefen Temperaturen.) Diesen Entropiewerten S_1, S_2 muß nun endlich auch der Ausdruck S_3 gleich sein, den man nach Planck aus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des Gaszustandes mit Benutzung der endlichen Elementargebiete g berechnen kann, in den die Größe g eingeht. Die drei Entropiewerte gestatten a und g einzeln zu berechnen und führen ferner zu der wichtigen Beziehung[2]):

$$a = R \log \left\{ \frac{k^{5/2}}{eg} (2\pi m)^{3/2} \right\},$$

worin R und k die bekannte Bedeutung haben, m die Molekülmasse und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Sackur[3]) und Tetrode[4]) haben unabhängig voneinander an verschiedenen einatomigen Gasen die Rechnung durchgeführt und sind dabei zu dem Resultat gekommen, daß $g = h^3$ ist. Das ist ein überaus wichtiges und interessantes Ergebnis, das, falls es allgemein Gültigkeit hätte, einen Weg angäbe, die chemische Konstante für Substanzen zu finden, für die der sonst übliche Weg infolge Mangels von Daten nicht gangbar ist. Auch für zwei- und mehratomige Gase, für die g einen anderen Wert annimmt, gelang es Sackur, eine Beziehung zwischen g und h aufzustellen.

---

[1]) D. h. ohne unbestimmte additive Entropiekonstante.

[2]) M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 131.

[3]) O. Sackur, Ann. d. Phys. **36**, 958 (1911). Nernst-Festschrift, S. 405 (1912). Ann. d. Phys. **40**, 67 u. 87 (1913).

[4]) H. Tetrode, Ebendaselbst **38**, 434 (1912).

An und für sich ist die Beziehung $g = h^3$ nicht unwahrscheinlich, insofern als das Gebiet g das Produkt dreier „Wirkungen" ist. $m dx dv_x$ ist seiner Dimension nach gleich dem Produkt aus Arbeit und Zeit, also eine Wirkung genau so wie h; das gleiche gilt von $m dy dv_y$ und von $m dz dv_z$. Es sind „Wirkungselemente". Angeregt durch die Sommerfeldsche Auffassung der Quantenhypothese bei nicht periodischen Vorgängen, auf die wir hier nicht näher eingehen können[1]), der zufolge bei jedem reinen Molekularprozeß von dem Atom nur eine bestimmte, universelle Wirkungsgröße (Wirkungselement) aufgenommen und abgegeben werden soll, fordert Sackur, daß auch bei Zusammenstößen von Molekülen immer nur Vielfache solcher Wirkungselemente ausgelöst werden können, und diese Forderung führt ebenfalls auf $g = h^3$. So interessant diese Hypothese ist, so wollen wir uns doch nicht verhehlen, daß zur Erkenntnis der tieferen Bedeutung dieser Wirkungselemente nicht viel gewonnen ist. Auch eine später von Sackur vorgeschlagene Auffassung gibt wenig Aufklärung über den Zusammenhang zwischen dem g und den Eigenschaften der Moleküle. Fast möchte man es sogar für wahrscheinlicher halten, daß g für verschiedene Gase einen vielleicht nicht sehr stark verschiedenen Wert besitzt; es sprechen dafür gewisse Abweichungen der mit $g = h^3$ berechneten chemischen Konstanten von den auf dem anderen Wege gefundenen.

Sommerfelds Gastheorie. Einen äußerst radikalen Versuch, die Quantenhypothese in die Gastheorie einzuführen, hat Sommerfeld[2]) in Gemeinschaft mit Lenz durchgeführt. Sie haben die Betrachtungen, die Debye am festen Körper zur Berechnung des Energieinhaltes anstellte, mit geringen Modifikationen auf den gasförmigen Zustand übertragen. Wie Debye den festen Körper, so betrachten Sommerfeld und Lenz das einatomige Gas als ein von elastischen Wellen durchzogenes Kontinuum und bestimmen mit der von Planck bei der Wärmestrahlung zuerst angewandten Methode die Energieverteilung auf die verschiedenen Wellenzüge. Im Gegensatz zu Debye legen sie ihren Rechnungen allerdings an Stelle der Schwingungszahl ν die Wellenlänge λ der elastischen Wellen als unabhängige Veränderliche zugrunde, was ja

[1]) Vgl. „Die Grundlagen der Quantentheorie" dieser Sammlung.

[2]) A. Sommerfeld, Vorträge der Wolfskehl-Stiftung in Göttingen 1913 (Teubner 1914).

auch Born und v. Kármán beim festen Körper vorgezogen hatten. Während nun aber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c, die mit λ durch die Dispersionsgleichung verbunden ist, in festen Körpern durch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte bestimmt wird, ist sie beim Gas der Quadratwurzel aus der kinetischen Energie, die im Gas aufgespeichert ist, proportional. Es gelingt ihnen, sowohl für die Energie wie für die Entropie des Gases Ausdrücke aufzufinden, in denen nur die Temperatur als Variable auftritt neben den universellen Konstanten h und k, der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, der Molekülmasse und einer gewissen Grenzwellenlänge (die durch Volumen und Molekülzahl bestimmt wird). Die Differentiation der Entropie nach der Energie und die der Entropie nach dem Volumen ergeben bekannte thermodynamische Beziehungen, aus denen durch Elimination der Temperatur die Zustandsgleichung des Gases folgt, nämlich:

$$p \,.\, V = {}^2/_3\, U,$$

wenn p den Druck, V das Volumen, U die kinetische Energie bedeutet. Das ist genau die Gleichung, die auch nach der bisher immer anerkannten kinetischen Gastheorie gilt, in der man von den Bewegungen der Moleküle selbst ausgeht. Es ist das zweifellos ein auffallendes, sehr schönes Resultat dieser kühnen Betrachtungsweise, die einen gewaltigen Gegensatz gegen jene ins Einzelne gehende „kinetische" Theorie bildet. Weniger befriedigend ist auf den ersten Anblick allerdings das weitere Ergebnis, daß das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz für ideale Gase durch ein Korrektionsglied abgeändert werden muß. Bisher hatte man an der Gültigkeit der Gleichung

$$p \,.\, V = R \,.\, T$$

für ideale Gase, d. h. für solche, bei denen weder die Ausdehnung der Moleküle noch ihre Anziehungskräfte eine Rolle spielen, nicht gezweifelt. Jetzt stellt sich heraus, daß diese Gleichung lauten muß:

$$p \,.\, V = RT\left(1 - A\sqrt{\frac{3\,\Xi}{T}}\right),$$

worin Ξ eine von der Dichte und der Molekülmasse abhängende Funktion bedeutet und A eine für das betreffende Gas charakteristische, sehr kleine konstante Zahl ist. Für „hohe" Temperaturen allerdings, für die Ξ klein gegen T ist, gilt die bisher angenommene Form befriedigend genau. Eine nähere Prüfung lehrt nun, daß

bei geringer Gasdichte, für die Ξ einen kleinen Wert hat, „hohe" Temperaturen absolut genommen recht niedrig sein können. Wir werden also zugeben müssen, daß auch dieses Resultat nicht gegen die Theorie spricht, da ausreichende Erfahrungen über das Verhalten der Gase bei sehr tiefen Temperaturen nicht vorliegen. Untersuchungen, die Sackur jüngst an Wasserstoff und Helium bei Temperaturen zwischen dem Siedepunkt der flüssigen Luft und dem des flüssigen Wasserstoffs angestellt hat, deuten in der Tat auf Abweichungen in der geforderten Richtung hin [1]).

Natürlich konnten Sommerfeld und Lenz nun auch die Sackursche Hypothese $g = h^3$ prüfen, da ihre Theorie zu einem Wert der Entropie des Gases führte, der die Größe h enthielt. In diesem Punkt ließ sich Übereinstimmung einstweilen nicht erzielen.

Ähnliche Versuche, wie die von Lenz und Sommerfeld, durch Einführung der Quantenhypothese in die Gastheorie eine Zustandsgleichung des „idealen" Gases und damit alle thermodynamisch wichtigen Größen zu gewinnen, sind auch von Sackur, von Tetrode, von Keesom unternommen worden. Keesoms Betrachtungen [2]) führten auf die Annahme, daß die Größe der Energieelemente beim Energieaustausch im Gase $h\nu/2$ betragen und eine Nullpunktsenergie von der Größe $h\nu/4$ bestehen müsse. Kürzlich veröffentlichte Untersuchungen von Eucken [3]) über die spezifischen Wärmen von stark komprimierten Gasen (Wasserstoff und Helium) bei sehr tiefen Temperaturen sind damit indessen nicht in Einklang zu bringen. Sie machen es wahrscheinlich, daß die Quantenhypothese in die Theorie der einatomigen Gase doch in wesentlich anderer Weise eingeführt werden müsse, als es bei den eben angedeuteten Versuchen geschehen ist.

---

[1]) Auch Sackur war bei der Verfolgung der Annahme $g = h^3$ zu einer Gasgleichung ähnlicher Form gekommen. O. Sackur, Ber. d. D. Chem. Ges., S. 1318 (1914).

[2]) W. H. Keesom, Phys. ZS. **14**, 665 (1913).

[3]) A. Eucken, Berl. Ber. S. 682 (1914).



